# LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

# LE RADIUM

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

#### I. - UNITÉS ET MESURES. MÉTROLOGIE.

Études de la mesure de pression de vapeur. I. La pression de vapeur du sulfite de ββ dichloréthyl; Balson E. W., Denbigh K. G. et Adam N. K. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 42-48). — La tension de vapeur du gaz moutarde pur a été déterminée entre 14,35 et 80° C par des méthodes statique et dynamique. Pour les mesures statiques, on employait entre 17 et 40° un manomètre amplificateur huilemercure et au-dessus de 40° un simple tube en U. Dans la méthode dynamique, la concentration en gaz moutarde d'un courant d'air passant lentement au-dessus du liquide était déterminée par dosage potentiométrique du chlorure.

Études de la mesure de pression de vapeur. II. Un nouveau manomètre en verre sensible à 0,001 mm; Balson E. W. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 48-53). — L'auteur mesure la force nécessaire pour soulever un « couvercle » de son siège finement ajusté, pendant que la pression de vapeur régnant au-dessus l'appuie. Ce manomètre repose sur la réalisation d'un joint tenant le vide presque

parfaitement sans l'emploi d'aucune graisse. La sensibilité maximum étant de 0,001 mm, l'un des instruments peut mesurer des pressions jusqu'à 5 mm. La tension de vapeur du cyanure de bromobenzyle ainsi obtenue est en bon accord avec les mesures dynamiques. On donne aussi les tensions de vapeur du phénol et de la dichlorarsine.

Études de la mesure de pression de vapeur. III. Une effusion de manomètre sensible à 5.10-6 mm de mercure; pression de vapeur du D. D. T. et autres substances légèrement volatiles; Balson E. W. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 54-60). — L'auteur décrit un instrument dans lequel la force de recul, produite par des jets de vapeur sortant de trous, était mesurée par une balance à torsion. On obtenait ainsi des résultats en excellent accord avec les valeurs généralement acceptées pour Hg; la précision maximum atteinte alors était de 5.10-6 mm. On donne les tensions de vapeur d'insecticides et fungicides légèrement volatils, ainsi que d'autres substances.

## II. — MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES.

Quelques améliorations dans l'emploi des méthodes de récurrence pour la résolution des équations différentielles ordinaires et des équations aux dérivées partielles; Fox L. (Proc. roy. Soc., 1947, 190, 31-59). — Dans la résolution des équations différentielles ordinaires et des équations aux dérivées partielles par des méthodes numériques, les dérivées sont remplacées par leurs équivalents en différences finies, généralement des séries infinies de différences. Pour l'emploi des méthodes de récurrence, on a l'habitude d'éliminer tout, sauf le premier terme de ces séries, en prenant un intervalle suffisant

pour assurer l'évanouissement effectif des termes négligés. On décrit et développe des méthodes par lesquelles on peut utiliser les équations de différences à l'intervalle maximum convenant le mieux avec la convergence des différences. On arrive ainsi à réduire au maximum le travail et la difficulté des procédés, tout en obtenant une précision accrue. La méthode est appliquée à huit exemples, complètement traités, comprenant des équations différentielles ordinaires, des équations aux dérivées partielles et des problèmes comportant des limites curvilignes.

G. LAPLACE.

#### III. - MÉCANIQUE.

#### MÉCANIQUE DES SOLIDES.

Mécanisme de la fracture du verre et des matériaux fragiles analogues; Taylor N. W. (J. Applied Phys., 1947, 18, 943-955). — On établit la relation existant entre l'effort f nécessaire à la rupture d'un matériau fragile sous tension, et la durée de son application t. Le processus lent précédant la rupture consiste en l'orientation du réseau atomique contenu dans un prisme élémentaire de longueur  $r = \frac{\lambda_0 E}{f}$ , E étant le module d'Young, et  $\lambda_0$  l'élongation critique de rupture. Le facteur contrôlant la vitesse d'orientation est l'énergie d'activation,  $\frac{E\alpha}{f}$ , d'orientation ou de réarrangement sous la tension f,  $\alpha$  étant l'unité d'énergie d'activation. Cette dernière est influencée par l'humidité sur le verre, et par l'humidité plus l'oxygène sur certains métaux, le résultat étant une réduction de cette unité. La durée de l'effort ou temps de fracture est donné par l'équa-

tion  $t = \left(\frac{1}{k_0}\right) e^{\frac{E\alpha}{fkT}}$ , où k est la constante de Boltzmann,

T la température absolue, et  $\alpha$  et  $k_0$  deux constantes expérimentales.

La théorie émise est utilisée pour expliquer pourquoi un objet solide n'a pas de caractéristiques de rupture uniques, et comment le mécanisme de rupture s'ajuste en fonction de n'importe quel effort de rupture. On l'applique au cas de certains aspects de fatigue de métaux travaillant à la corrosion sous tension et à la rupture de certains plastiques.

Entre le module d'Young, la distance critique de rupture, et la tension superficielle  $\gamma$  du solide, on peut établir une équation  $E \lambda_0 = 2 \gamma$ , qui est vérifiée pour quelques corps. — R. JACOB.

L'élasticité d'éléments visqueux non linéaires et le modèle de cisaillement de Eyring; HALSEY G. (J. Applied Phys., 1947, 18, 1072-1097). — Dans le but d'analyser les courbes efforts-déformations des fibres textiles, l'auteur a développé antérieurement, avec Eyring, un modèle à trois éléments : deux ressorts et un amortisseur (ressort en parallèle avec un autre ressort, et amortisseur en série) qui convenait pour expliquer les résultats obtenus, dans une certaine limite, pour diverses propriétés des fibres. L'élément visqueux, jouant le rôle d'amortisseur, était du type non-newtonien, tandis que les ressorts étaient du type non-hookcien. Mais il apparaissait que certaines déviations au comportement normal, résultaient non de la nécessité d'un autre modèle, mais de l'adoption de lois moins simples régissant les éléments visqueux ou élastiques. Dans le but d'établir ces lois, l'auteur reprend l'essentiel des travaux antérieurs, en montrant l'importance des temps de relaxation dans cette question, et en discutant certains points du problème. Analyse des courbes efforts-déformations, pour laquelle il donne six règles d'analyse; éléments visqueux de nature complexe, appelés par analogie « thixotropiques »; constantes de force des ressorts. — R. Jacob.

Effets gyroscopiques dans un système en vibration; BENNETT G. S. (J. Applied Phys., 1947, 18, 1110-1112). — Étude analytique de l'influence exercée sur un système vibrant élastique d'un élément tournant à grande vitesse. Pour qu'il existe un effet gyroscopique, il faut que la vibration soit telle qu'elle produise une inclinaison de l'axe de rotation du rotor: Les équations établies montrent que si la précession est évitée, il n'y a pas d'effet gyroscopique, et que si la précession a lieu, l'action gyroscopique crée une force opposée à l'inclinaison de l'axe, proportionnelle à l'angle d'inclinaison, et tendant à accroître la rigidité du système élastique. Un exemple numérique montre que cette force est faible, et que l'augmentation de fréquence naturelle, causée par cette rigidité accrue, est excessivement faible, de l'ordre de 0,1 pour 100, dans le cas où rien ne s'oppose au mouvement de précession. — R. JACOB.

Comportement mécanique des métaux à pouvoir amortisseur élevé; ZENER C. (J. Applied Phys., 1947, 18, 1022-1025). — La relation entre les diverses mesures de la friction interne est indépendante du mécanisme précis de la dissipation de l'énergie quand la friction interne est petite, mais non quand elle est élevée. Le pouvoir amortisseur spécifique,  $\frac{\Delta E}{E}$ , défini comme le rapport de l'énergie dissipée par cycle à l'énergie moyenne de vibration s'exprime généralement en fonction du décrément logarithmique  $\delta$ , ou de l'angle  $\alpha$  avec lequel la contrainte reste en arrière de l'effort. Aux faibles valeurs de la friction interne, on a

$$\frac{\Delta E}{E} = 2\delta = 2\pi \operatorname{tg}\alpha,$$

mais lorsque tang  $\alpha$  dépasse la valeur 0,1, par exemple dans le cas des métaux polycristallins, le terme pouvoir amortisseur critique devient inapproprié, étant donné que l'idée d'énergie de vibration devient ambiguë. Dans le présent travail, on établit une nouvelle relation entre  $\delta$  et tang  $\alpha$ , au moyen d'expériences avec oscillations libres et oscillations forcées, pour toutes frictions internes dans le cas où la dissipation de l'énergie est due à un processus de relaxation ayant un temps simple de relaxation. On établit les conditions pour qu'un métal n'oscille pas, mais revienne apériodiquement à son état d'équilibre.

R. JACOB.

## MÉCANIQUE DES FLUIDES.

Propriétés hydrodynamiques de l'eau de mer sur le front d'une onde de choc; RICHARDSON J. M., ARONS A. B. et HALVERSON R. R. (J. Chem. Phys.,

1947, **15**, 785-794). — Les relations de Rankine-Hugoniot sont appliquées aux données d'équation d'état convenables dans le but de calculer la vitesse

de propagation, la vitesse des particules, l'incrément d'enthalpie, la fonction de Riemann, etc., sur les fronts de choc d'amplitudes variées de l'eau de mer. On donne les résultats pour une large bande de pressions, jusqu'à environ 80 kilobars, dans le but d'établir surtout une conjonction avec les théories de propagation des ondes de choc, créées par des explosions sous-marines. On tient compte de l'influence des variations de salinité et de température. D'autre part, les vitesses des particules et de propagation sont données à divers intervalles de pression pour une région de plus basse pression, jusqu'à 14 kilobars, la précision des résultats étant plus grande dans cette deuxième partie du travail. R. Jacob.

Ondes de choc et phénomènes de couche-limite au voisinage d'une surface plane; Fage A. et Sargent R. F. (Proc. roy. Soc., 1947, 190, 1-20).

— Étude des ondes de choc et des phénomènes de couche-limite turbulente au voisinage de la paroi plane en métal poli d'une soufflerie supersonique spécialement aménagée à cet effet. L'expérimentation s'effectue à l'aide de tubes de Pitot, de tubes de pression statique et de tubes de paroi, ainsi que directement par photographie des ombres et des stries obtenues par effet Doppler. On considère successivement les systèmes d'ondes de choc presque normales et obliques, avec ou sans base bifurquée.

Une onde de choc sensiblement normale et l'onde de Mach d'un système d'ondes obliques incidenté et réfléchie bifurquent lorsque la force de l'onde au point de bifurcation atteint une certaine valeur voisine de 1,8. La hauteur de la base bifurquée et l'angle d'ouverture de cette base croissent rapidement, puis plus lentement avec un accroissement de la force de l'onde au delà de cette valeur. Immédiatement derrière la branche frontale de la bifurcation, la pression de paroi s'élève brutalement; entre les deux branches, la couche-limite s'épaissit rapidement et le frottement de paroi tombe très vite à zéro. La traînée est plus faible que celle du flux traversant l'onde principale. Derrière la base d'une onde non bifurquée, l'augmentation de pression de paroi et l'épaississement de la couche-limite sont moins importants, et le frottement de paroi ne tombe pas à zéro.

La comparaison des propriétés d'une onde de choc bifurquée dans un courant infini avec celles mesurées dans la soufflerie montre que la couche limite augmente les angles faits par les deux branches de l'onde avec la direction du courant, ainsi que l'angle de réfraction à la branche frontale. Ces accroissements seraient fonction de l'épaisseur de la couche limite.

G. LAPLACE.

Oscillation initiale dans un viscosimètre de torsion; Weltmann R. N. (J. Applied Phys., 1947, 18, 933-940). — Étude du système oscillatoire d'un

viscosimètre de torsion, où l'effet d'entraînement du cylindre plongeur est compensé par la torsion d'un ressort. On établit un certain nombre de courbes expérimentales, rotation du cylindre plongeur-temps pour les liquides newtoniens, huiles de polybutène, de lin, avec des inerties variables du cylindre plongeur. Pour obtenir rapidement des valeurs correctes des courbes par enregistrement, le système oscillatoire doit être critiquement amorti. Cette condition ne pouvant se réaliser aisément en pratique, on amortit un peu au-dessus du point critique, en établissant une inertie égale ou plus petite que  $\frac{\pi \mu^2}{720\,KS^2},~\mu$  étant la viscosité en poises, K le coefficient de torsion du ressort et S, une constante d'effet d'extrémité, fonction des rayons de la coupe et du cylindre plongeur, et de la hauteur immergée de ce dernier. Avec les liquides thixotropiques, dont la viscosité est plus élevée pour des efforts de cisaillement plus faibles, la courbe obtenue do ne des résultats plutôt inférieurs à la réalité. On n'a pu établir de relation exacte entre les courbes pour ces deux genres de liquides.

R. JACOB.

Effets dus à l'extrémité du plongeur dans les viscosimètres de torsion; Lindsley C. H. et Fischer E. K. (J. Applied Phys., 1947, 18, 988-996).

— Dans les équations classiques pour l'entraînement de cylindres concentriques par un liquide visqueux, on suppose que la force s'exerçant sur le haut et sur la partie inférieure du cylindre plongeur est négligeable par rapport à celle s'exerçant sur la partie curviligne de ce cylindre. Dans les viscosimètres de dimensions pratiques, toutefois, il est nécessaire d'adopter divers expédients pour compenser l'effet dû à l'extrémité du cylindre plongeur, ou bien l'on doit mesurer la grandeur de cet effet en l'exprimant en termes de longueur du cylindre pour introduire la correction correspondante.

On étudie ici l'influence du rayon du cylindre, de l'écartement entre les deux cylindres, de l'espace entre l'extrémité du cylindre et le fond de la cuve, de la viscosité. La grandeur de l'effet augmente avec le rayon du cylindre et l'écartement. Pour des espaces dans le fond supérieurs à 1 cm et pour des viscosités au-dessus de 1 poise, l'effet d'extrémité est sensiblement constant. Quand la viscosité est plus petite que 1 poise, la correction doit être déterminée au moyen d'un liquide standard ou par la méthode des plongeurs multiples.

Il apparaît que le dispositif créant une poche d'air à l'extrémité du plongeur (par fond concave, ou cylindre creux), ne rend pas négligeable l'effet d'extrémité.

Avec l'étalonage par liquide standard, et par calcul de l'effet, l'erreur sur la viscosité ne dépasse pas  $\pm 5$  pour 100; par la méthode des plongeurs multiples, on peut arriver à  $\pm 2$  pour 100 sans étalonnage préalable. — R. Jacob.

#### MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE.

Le départ des molécules d'une surface plane dans une atmosphère tranquille; Brookfield K.J., FITZPATRICK H. D. N., JACKSON J. F., MATTHEWS J. B. et MOELWYN-HUGHES E. A. (*Proc. roy. Soc.*,

1947, **190**, 59-67). — Étude théorique et expérimentale du coefficient *D* de diffusion des molécules d'un liquide dans une atmosphère gazeuse. Cette étude est restreinte aux systèmes dans lesquels la

pression de saturation est faible vis-à-vis de la pression ambiante, et aux liquides s'évaporant de surfaces planes. La théorie envisagée concilie les conditions de diffusion de Maxwell (Sc. Pap., 1890, 2, 635) et les conditions de vide étudiées par Knudsen (Ann. Physik 1915, 47, 697), et les refond sous la forme donnant les coefficients de diffusion et d'accommodation en fonction des facteurs accessibles expérimentalement : la perte de poids par unité de surface

et par seconde, la hauteur libre de l'atmosphère et son état de saturation à l'origine. L'appareillage utilisé, basé sur l'absorption par le charbon de bois épuré des vapeurs émises, est décrit en détail, et les résultats sont donnés dans les cas de vapeurs de furfural et de salicylate de méthyle. Des essais effectués dans le cas de la vapeur d'eau donnent des résultats en bon accord avec nos connaissances actuelles sur la question. — G. LAPLACE.

#### IV. - ACOUSTIQUE.

Méthode de vitesse du son pour déterminer la compressibilité de substances finement divisées; URICK R. J. (J. Applied Phys., 1947, 18, 983-987). — Méthode pour établir la compressibilité adiabatique de petites particules, basée sur la mesure de la vitesse du son dans la suspension de ces particules dans un liquide, et sur la mesure des densités de la suspension et du liquide. On estime que la vitesse du son dans la suspension est la même que si l'on avait affaire à une solution idéale des deux substances. La limitation de la méthode eu égard à la grosseur des particules est indéterminée, mais les résultats obtenus concordent avec la théorie dans les cas suivants étudiés : suspensions de kaolin dans l'eau, émulsions de xylène dans l'eau, gouttelettes d'huile dans une émulsion d'huile, globules sanguins dans le sang de cheval. Pour effectuer les mesures, il est nécessaire d'obtenir une température constante à 0,1° C près, la vitesse du son (fréquence 1 Mc) étant parfois très peu différente dans la suspension et dans le liquide pur. La précision est plutôt faible pour les solides relativement incompressibles tels que le kaolin, mais est très grande pour les particules ayant une compressibilité à peine inférieure à celle du liquide. — R. JACOB.

Mesure des longueurs d'onde ultrasonores au moyen de deux faisceaux d'ondes; GIACOMINI A. (Ricerca S., 1947, 47, 900-902). — La mesure de la

vitesse de propagation des ultrasons est un procédé d'étude de la structure moléculaire des fluides qui a déjà donné d'appréciables résultats.

Partant de cette observation qu'un système d'ondes stationnaires est équivalent à la superposition de deux faisceaux d'ondes progressives de fréquences et d'intensités égales, mais se déplaçant en sens inverse, l'auteur indique un dispositif expérimental utilisant deux quartz commandés par un même amplificateur et vibrant à des fréquences rigoureusement identiques, mais avec une différence de phase constante. Ces deux quartz sont rigoureusement parallèles et opposés, bien que leurs axes ne coïncident pas; ils émettent dans le fluide au contact duquel ils vibrent deux faisceaux ultrasonores se déplaçant parallèlement et en sens inverse.

Un faisceau de lumière parallèle traverse le fluide soumis aux vibrations et à l'aide d'un objectif va projeter sur un écran l'image des ondes stationnaires fictives. — J. L. Saconney.

Absorption des ultrasons dans les liquides; (Nature, 1947, 160, 913-914). — Compte rendu d'une réunion tenue par la Physical Society (Acoustical Group). Résumé des principales conférences. Théories classiques de Stokes et Kirchhoff. Différentes classes de liquides. Mesures entre 10 Mc:s et 1 Mc:s.

P. OLMER.

#### V. — ÉLECTRICITÉ ET MAGNÉTISME.

#### ÉLECTRICITÉ STATIQUE.

Effets diélectriques résiduels dans les titanates; Partington J. R., Planer G. V. et Boswell I. I. (*Nature*, 1947, **160**, 877-878). — Caractéristiques électriques du titanate de baryum et des titanates du type pérovskite. Variations de la permittivité avec le temps après l'application de la haute tension, soit au-dessus, soit au-dessous de la température correspondant à la permittivité maximum. — P. Olmer.

## ÉLECTRICITÉ DYNAMIQUE.

Conductivité des pellicules de séléniure de plomb déposées par évaporation; Simpson O. (Nature, 1947, 160, 791-792). — Variation de la conductivité avec la température. Au-dessous de — 100° C, le phénomène de photoconductivité apparaît. Dans tous les cas la conductivité peut se représenter par une équation de la forme

 $\sigma(T) = a \exp b T$  (b > 0).

La différence entre le comportement de ces pellicules et celui du séléniure de plomb en masse est cherchée dans les résistances de contact entre les différents microcristaux qui constituent la pellicule. En traitant quantitativement ce problème et en faisant intervenir l'effet tunnel, on retrouve une loi donnant  $\sigma$  analogue à la loi expérimentale. — P. Olmer.

L'efficacité des générateurs thermoélec-

triques. I; Telkes M. (J. Applied Phys., 1947, 18, 1116-1127). — La production d'énergie électrique à partir d'énergie thermique, au moyen de dispositifs thermoélectriques, ne peut être faite avec les thermocouples généralement utilisés pour la mesure des températures, leur rendement étant inférieur à 1 pour 100. Le calcul de ce rendement pour divers couples montre que l'on peut avoir de meilleurs rendements avec les matériaux pour couples auxquels peut s'appliquer la relation de Wiedemann-Franz-Lorenz, quand leur pouvoir thermoélectrique est supérieur à 200 µV : degré. C'est le cas d'ailiages zinc-antimoine additionnés de quelques métaux, qui ont donné un rendement dépassant 5 pour 100, en accord avec celui calculé d'après le présent travail. Les semi-conducteurs peuvent également avoir un rendement plus élevé dans certains cas. Le sulfure de plomb, contenant un excès de plomb, combiné avec l'alliage zinc-antimoine, permet d'atteindre un rendement de 7 pour 100. Pour pouvoir dépasser cette valeur, il faut attendre d'avoir à sa disposition de nouveaux matériaux à pouvoir thermoélectrique plus élevé, à conductivité calorifique faible, et à résistance spécifique faible.

R. JACOB.

Les extensomètres électriques à résistance et leurs applications; Ceradini G., Ros M. R. et Schmidt E. O. (Ricerca Sc., 1947, 47, 627-632). — La méthode de mesure des allongements au moyen de fils métalliques collés à la surface de la pièce à étudier fut trouvée et brevetée en 1938 par Simmons.

Le développement des extensomètres, du point de vue pratique, ainsi que des méthodes de production, est dû au professeur A. Ruge. Dans les recherches poursuivies par les U.S.A. pendant la guerre, les résistances extensométriques furent employées sur une vaste échelle dans la mesure des déformations et des tensions.

Cet appareil comporte essentiellement une résistance extensométrique constituée par un fil métallique de 0,025 mm de diamètre environ, replié en forme de serpentin et collé sur un carton spécial, ou tout autre matériau, à son tour collé entre deux feuilles constituant le support proprement dit.

Les résistances sont collées sur la pièce à étudier

de façon à adhérer par toute leur surface.

Lorsque la pièce se déforme, le fil de mesure se comporte comme la ferrure d'un béton armé et subit un allongement proportionnel égal à celui de la surface à laquelle adhère l'extensomètre.

Pour un fil métallique de longueur L, de résistance électrique R et subissant un allongement ou accroissement  $\Delta L$ , la résistance électrique augmente ou diminue de  $\Delta R$ .

On emploie dans la fabrication de ces extensomètres un fil tel que pour un allongement de 1 pour 100 en plus, la variation de résistance soit proportionnelle à la variation de l'allongement suivant la relation

$$\frac{\Delta R}{R} = k \frac{\Delta L}{L} = k \varepsilon,$$

k est appelé coefficient de sensibilité. Le fil est en régule ou en constantan. La mesure peut se faire statiquement au pont de Wheatstone, mais si l'on a affaire à des déformations en sollicitations rapides, on utilise un amplificateur et un oscillographe enregistreur. — J. L. Saconney.

#### MAGNÉTISME.

Pénétration du champ magnétique dans les supraconducteurs; Laurmann E. et Schoenberg D. (Nature, 1947, 160, 747-748). — Reprise des expériences de Casimir en mesurant en fonction de la température, la profondeur de pénétration λ du champ magnétique dans un supraconducteur. Résultats pour le mercure et l'étain. Influence de l'orientation cristalline. — P. Olmer.

Forces nucléaires et moment magnétique du deutéron; Massey H. S. W. et Hu T. M. (Nature, 1947, 160, 794-795). — Le moment du deutéron diffère de la somme algébrique des moments du proton et du neutron d'une quantité supérieure aux erreurs d'expérience. La découverte du moment quadrupolaire électrique du deutéron avait conduit

à admettre que l'état fondamental de celui-ci n'était pas uniquement, <sup>3</sup>S mais comportait une certaine proportion de <sup>3</sup>D. Le moment magnétique observé permet de conclure que ce pourcentage est voisin de 4 pour 100. Ceci permet d'obtenir de nouvelles informations sur les interactions proton-neutron.

P. OLMER.

La susceptibilité diamagnétique de quelques acides aliphatiques et éther; French C. M. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 356-364). — L'auteur mesure les susceptibilités diamagnétiques de 24 acides et esters mono- et di-carboxyliques et examine diverses causes possibles de la variation dans l'augmentation de la susceptibilité molaire. Il discute finalement la précision de cette augmentation en fonction des CH<sub>2</sub>.

## OSCILLATIONS ET ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES.

Haute fréquence pour cyclotron modulé en fréquence; Mackensie K. R. et Waithman V. B. (Rev. Sc. Instr., 1947, 18, 900-907). — Description d'un oscillateur avec grille à la masse, et d'un système résonnant à un seul décibel. Discussion des constantes de couplage, de la correction de phase, de la modulation d'amplitude et du phénomène de décharge dans le condensateur tournant. — Cuendet.

Circuit de coïncidence à grande rapidité; DICKE R. H. (Rev. Sc. Instr., 1947, 18, 907-914). — Description d'un circuit de coïncidence dont le temps de résolution est de 10<sup>-9</sup> à 10<sup>-10</sup> s. Ce circuit peut fonctionner avec une variation de 20 db dans l'énergie de l'impulsion. Il peut accepter des impulsions de coïncidence ayant une fréquence de 10<sup>6</sup> à 10<sup>7</sup>: s.

CUENDET.

Stabilisation de la fréquence des oscillateurs à micro-ondes par les raies de spectre; SMITH W. V., GARCIA DE QUEVEDO J. L., CARTER R. L. et BENNETT W. S. (J. Applied Phys., 1947, 18, 1112-1115).

— S'inspirant des travaux de Pound pour la stabilisation de la fréquence au moyen de circuits de stabilisation à cavités, à courant continu, les auteurs relient électroniquement un oscillateur klystron de 2 K 50,

avec la raie 3,3 du spectre de vibration de l'ammoniaque, à 23 870 Mc, de manière à ce que l'oscillateur conserve la fréquence de cette raie du spectre. Théorie de ce discriminateur par raie de spectre, et comparaison avec le modèle à cavité: la pente de la courbe de discrimination est de 250 mV: Mc pour le cas de la cavité, et seulement de 55 mV: Mc pour le cas de la raie de spectre. — R. Jacob.

#### ÉLECTRONIQUE.

Cellules au séléniure de plomb pour spectroscopie infrarouge; Blackwell D. E., Simpson O., et Sutherland G.B.B.M. (Nature, 1947, 160, 793).—Caractéristiques des cellules au séléniure de plomb. Celles-ci sont supérieures au thermocouple Hilger-Schwarz, tout au moins jusqu'à 4 \mu et ont un temps de réponse de 50.10-6 s. La cellule au séléniure de plomb possède deux maxima de sensibilité, l'un vers 1,6 \mu et l'autre à 3,3 \mu.—P. Olmer.

Pastilles de chromate de césium pour cellules photoélectriques: Liebhafsky H. A. et Winslow A. F. (J. Applied Phys., 1947, 18, 1128-1132). — Étude de la production de césium métallique par action du silicium sur le chromate de césium, dans les pastilles du mélange utilisé pour produire le métal nécessaire à la surface sensible à la lumière. On cherche à obtenir le rendement maximum, et ceci d'une façon régulière. Le rendement en césium est mesuré par voie de titrage ou par voie gazométrique, chacune de ces méthodes ayant ses limitations. Il est possible d'obtenir le rendement théorique en césium. Le rendement augmente avec la température de chauffage; dans les mélanges étudiés, il varie peu avec la composition. Le remplacement du silicium par le titane ou le zirconium ne présente aucun avantage, de même qu'avec le molybdène ou le nickel.

Le processus chimique de production du césium comprend d'abord une réduction exothermique du chrome hexavalent qui amorçe ensuite une réduction rapide du césium monovalent

$$\begin{array}{rcl} 4\,\mathrm{Gs}_2\,\mathrm{Gr}\,\mathrm{O}_4 + 3\,\mathrm{Si} & = & 2\,\mathrm{Gr}_2\,\mathrm{O}_3 + 3\,\mathrm{Si}\,\mathrm{O}_2 + 4\,\mathrm{Gs}_2\,\mathrm{O}, \\ 4\,\mathrm{Gs}_2\,\mathrm{O} + 2\,\mathrm{Si} & = & 2\,\mathrm{Si}\,\mathrm{O}_2 + 8\,\mathrm{Gs}. \end{array}$$

R. JACOB.

L'optique des canons à électrons à trois électrodes; Ellis S. G. (J. Applied Phys., 1947, 18, 879-890). — On étudie les canons à électrons utilisés dans les microscopes électroniques, et en particulier, on calcule la position de l'image de la cathode, le grossissement, et l'angle de divergence du faisceau partant de l'anode, pour un canon à trois électrodes avec électrodes planes et ouvertures circulaires, en supposant, pour simplifier les calculs, que les lentilles électrostatiques sont minces. Les résultats obtenus sont comparés à ceux relevés dans les essais de Jonnhason, et l'on étend les résultats au canon utilisé dans le microscope électronique à transmission. — P. Jacob.

Accélération des électrons par une cavité de résonance; Hereford F. L. Jr. (J. Applied Phys., 1947, 18, 956-960). — Description d'une cavité de

résonance de forme simple en cuivre, avec un dispositif à soufflet permettant de régler l'intervalle entre les conducteurs internes, et muni d'un dispositif de mesure de la vitesse du faisceau d'électrons. En opérant avec une longueur d'onde de 75 cm, on peut atteindre par accélération unique, une énergie de 0,75 MeV, la vitesse initiale des électrons à leur entrée dans la cavité étant pratiquement nulle. En soumettant les électrons à une deuxième accélération, en les recueillant à leur sortie dans un conduit et en les réinjectant dans le résonateur, on peut arriver à une énergie de 1,25 MeV. On estime que le dispositif utilisé pourrait servir pour la production d'électrons de 10 MeV. — R. JACOB.

Étude par diffraction électronique du monomère de l'acide formique; Schomaker V. et O'Gorman J. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2638-2644). — Dans cette détermination, l'introduction de l'acide formique dans la chambre d'examen se fait au moyen d'une buse chauffée. De ce fait, les nouvelles valeurs trouvées pour les paramètres du monomère diffèrent notablement des valeurs trouvées antérieurement. Les raisons possibles pour expliquer cette discordance sont examinées en détail. Les valeurs des paramètres sont les suivantes : C = O = 1,213 Å, C = O = 1,368 Å, O = C = 0 = 2,275 Å, angle  $O = C = O = 123^\circ$ , C = O/C = O = 1,127.

R. JACOB.

Étude par diffraction électronique de la structure de la difluorodiazine; BAUER S. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3104-3108). — La diffraction des électrons par la vapeur de la difluorodiazine conduit à la structure suivante pour ce composé, basée sur la configuration F—N=N—F (cis et trans): N—F=1,44 Å, N=N=1,25 Å, angle NNF=115°. Ces valeurs pour les distances interatomiques diffèrent de celles calculées à partir de certains dérivés fluorés et l'on passe en revue les causes possibles des écarts constatés. — R. Jacob.

Quelques expériences réalisées avec des électrons et des positrons rapides produits par un bétatron de 20 MeV; Bosley W., Craggs J. D. et Nash W. F. (Nature, 1947, 160, 790-791). — Reproductions de photographies obtenues à la chambre de Wilson et montrant des traces de paires formées par les photons incidents. D'après les rayons de courbure de ces traces, on peut mesurer les énergies de ces particules, ainsi que la perte d'énergie, en pour 100, correspondant à la création de cette paire. Comparaison avec les résultats théoriques donnés par les équations de Heitler. — P. Olmer.

## ÉLECTRICITÉ DANS LES GAZ. IONISATION. DÉCHARGES.

Sublimation dans une chambre de Wilson; CWILONG B. M. (*Proc. roy. Soc.*, 1947, **190**, 137-143). — Les expériences de Wilson C. T. R. sur la condensation de la vapeur d'eau par détente dans l'air sont reprises, en s'attachant particulièrement à la forma-

tion directe de particules de glace.

L'appareil utilisé permet de détecter la présence du moindre cristal de glace dans le nuage formé par détente. Dans ce but, de l'eau en surfusion est placée dans le fond de la chambre de condensation, et maintenue à température très basse. Cette eau se solidifie immédiatement au contact d'une parcelle de glace. Les températures obtenues dans le cas de l'air filtré sont définies à 0,1° C près; dans le cas de l'air atmosphérique, la précision tombe à 1° C, tandis que dans l'air contaminé artificiellement, les mesures sont effectuées à 0,5° C près.

Les résultats obtenus confirment que l'on obtient des gouttelettes d'eau liquide jusqu'à des températures très basses; cependant, en dessous d'un seuil de température bas, les particules de glace commencent à se former: -41,20 C dans l'air filtré, -32,20 C dans l'air atmosphérique, — 27° C dans l'air contaminé par de la fumée de tabac et -37.4° C dans l'air filtré contenant de la vapeur d'eau lourde. Ces particules de glace ne sont pas formées par solidification de gouttelettes d'eau, mais par sublimation directe de la vapeur d'eau en cristaux de glace, et le procédé diffère essentiellement de la condensation d'eau à plus haute température. Si l'air de la chambre de condensation est ionisé préalablement par exposition aux rayons X, il y a formation d'une quantité plus importante de cristaux, mais la température critique ne change pas. — G. LAPLACE.

Ionisation primaire des particules β dans la vapeur d'alcool et l'argon; Curran S. C. et Reid J. M. (Nature, 1947, 160, 866). — Définition du rendement d'un compteur. Expériences réalisées avec des particules β de 0,42 MeV. Les valeurs moyennes obtenues sont : 79,0 paires d'ions par centimètre dans la vapeur d'alcool et 29,8 dans d'argon Bon accord avec les résultats obtenus par les rayons cosmiques. — P. Olmer.

Analyse des impulsions de compteurs de Geiger-Müller; Curran S. C. et Rae E. R. (Rev. Sc. Instr., 1947, 18, 871-876). — L'appareil, utilisé comporte un sélecteur de Rossi, attaqué d'une part

directement par les impulsions d'un compteur, d'autre part, par l'intermédiaire d'un multivibrateur retardant ces impulsions d'un temps réglable. On peut étudier ainsi le temps mort effectif, et les décharges parasites produites par l'impact des ions positifs sur la cathode. Résultats obtenus avec l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et le méthane mélangés à l'alcool.

Compteur proportionnel de précision pour particules α; Simpson J. A. Jr. (Rev. Sc. Instr., 1947, 18, 884-892). — L'appareil utilise un compteur proportionnel dans lequel circule du méthane sous la pression de 1 atm. La région proportionnelle est d'environ 300 V, avec une variation de 0,5 pour 100 dans le comptage pour 200 V. Le background du compteur, dû aux particules β peut être maintenu à environ 14 impulsions par heure, en améliorant le temps de résolution. — Cuendet.

Un compteur de Geiger-Müller de forme sphérique; Salvini G. (Ricerca Sc., 1947, 17, 914-916). — Le mécanisme de décharge d'un compteur de G. M. est bien connu; à proximité du fil (électrode positive) où le champ est le plus intense, on a une forte production d'ions par choc des électrons. Cette ionisation se propage le long du fil et la charge recueillie sur ce fil est proportionnelle à sa longueur.

Si, au lieu d'avoir un fil rectiligne, on a un fil de forme quelconque, la charge dépendra de la distribution du champ électrique autour du fil. D'où l'avantage d'un compteur sphérique ayant toutes les caractéristiques d'un compteur cylindrique ordinaire, mais possédant un plus haut degré de symétrie.

L'auteur a réalisé un compteur constitué par une ampoule sphérique en verre argentée intérieurement, l'anode étant un fil d'acier ou de tungstène en forme

d'anneau. - J. L. SACONNEY.

Équilibrage statique d'une décharge monophasée; Genkin V. (Rev. gén. Elect., 1947, 56, 489-503). — L'auteur développe l'étude des considérations d'ordre général relatives à l'état d'équilibre d'un circuit polyphasé, la méthode d'étude utilisée étant basée sur la notion de puissance fluctuante; il fait ensuite l'étude d'une analyse vectorielle des principaux cas types relatifs aux dispositifs d'équilibrage et, en particulier, aux dispositifs à résonance à courant constant.

#### VI. - OPTIQUE.

#### OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE.

Un développement théorique de la solution exacte de la réflexion des couches optiques multiples; Caballero D. L. (J. Opt. Soc. Amer., 1947, 37, 176). — L'auteur développe une méthode simple de calcul de la réflexion des couches multiples homogènes pour une incidence normale, basé sur la représentation vectorielle. On examine d'abord le

cas d'une seule couche, puis par récurrence, le cas de 2, 3, etc., couches. Le calcul peut s'appliquer à l'absorption. — Y. LAFORÊT.

Chlorure d'argent pour l'optique; Kremers H. C. (J. Opt. Soc. Amer., 1947, 37, 337). — On donne la préparation du chlorure d'argent en coulées

et le moyen de l'obtenir constitué de cristaux simples. Sous cette forme, il est plus facile à laminer. Les coulées de chlorure d'argent se travaillent comme les matières plastiques et l'on peut obtenir les formes les plus diverses : feuilles, prismes, lentilles, etc. On donne les caractéristiques physiques de ce sel. Il est transparent au rayonnement infrarouge jusqu'à 22 µ; le facteur de transmission varie avec l'épaisseur, avec un maximum de 80 pour 100. La lumière ultraviolette colore le chlorure d'argent qui peut être protégé par une couche de sulfure d'argent ou de sélénium.

Y. Laforét.

#### OPTIQUE PHYSIQUE.

Études sur la double réfraction à l'écoulement. III. Fibrinogène humain et fraction I du plasma humain; Edsall J. T., Foster J. F. et Scheinberg H. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2731-2738). — La double réfraction des mesures d'écoulement, pour le fibrinogène humain et les autres protéines associées du plasma sanguin, est mesurée en utilisant comme solvants des mélanges glycérine-eau-sel. Les résultats indiquent pour le fibrinogène une constante de diffusion rotatoire de 35 000 s<sup>-1</sup>. De cette donnée et de résultats physicochimiques, il résulte que le fibrinogéne est un ellipsoïde allongé, de 700 Å de long, avec un rapport des axes égal à 18/1. Quelques-unes des protéines non précipitables de la fraction I consistent aussi en molécules allongées de l'ordre de 600 Å de long. - R. JACOB.

La sensibilité d'un polarimètre de précision et la sensibilité différentielle de l'œil pour les intensités lumineuses; Lévy M. (Rev. Optique, 1947, 26, 489-511). — L'auteur établit la relation qui unit la sensibilité d'un polarimètre de précision, muni d'un analyseur de Lippich, à la sensibilité différentielle de l'œil de l'observateur pour les intensités lumineuses. La mesure directe de la première en fonction de l'angle de pénombre, pour différentes longueurs d'onde, permet d'étudier la seconde. Cette étude indirecte de la discrimination de l'intensité est préférable à une mesure directe pour les intensités très faibles, car elle permet d'obtenir une précision supérieure. Elle montre l'existence d'un relèvement de la quantité  $\Delta I$  (plus petite variation d'intensité perceptible pour la valeur I de l'intensité prévalente) aux très faibles valeurs de I, pour deux des longueurs d'onde utilisées. On propose une explication théorique du phénomène en tenant compte de la dispersion de sensibilité des éléments percepteurs de la rétine. L'étude de la précision des mesures montre, sous certaines conditions, un accord satisfaisant avec la loi empirique de Crozier, dont la signification et le domaine de validité sont précisés.

Diffusion de la lumière par les particules sphériques; Sinclair D. (J. Opt. Soc. Amer., 1947, 37, 475). — L'auteur rappelle les équations de Mie et de Rayleigh, montre qu'elles donnent des résultats deux fois trop grands et donne des résultats expérimentaux. Lorsque le rayon de la sphère est au moins égal à 25 fois la longueur d'onde de la lumière, la section de diffusion est égale à deux fois la section géométrique. L'auteur étudie également la diffusion de la lumière non polarisée. — Y. Laforêt.

Effet de la diffusion atmosphérique sur l'aspect d'un objet sombre examiné sur le fond du ciel; FRY G. A., BRIDGMAN C. S. et ELLERBROCK V. J. (J. Opt. Soc. Amer., 1947, 37, 635). — L'auteur calcule théoriquement la brillance apparente d'un objet sombre placé sur le fond du Ciel, et des points du Ciel au voisinage, en supposant que l'objet et l'observateur sont placés dans une atmosphère illimitée et ayant en tout point les mêmes propriétés. L'auteur ne considère que les rayons diffusés une fois entre l'objet et l'œil et non ceux diffusés plus d'une fois.

Y. LAFORÊT.

#### RAYONNEMENT. LUMINESCENCE.

Conditions d'emploi de la microscopie utilisant la fluorescence; Hamly D. H. et Sheard C. H. (J. Opt. Soc. Amer., 1947, 37, 316). — On étudie les conditions de bonne observation au microscope de corps fluorescents. La brillance absolue de l'image fluorescente dépend de la brillance de la source, des filtres utilisés, du système optique; on donne des résultats expérimentaux pour chacune de ces parties du montage. La valeur de la brillance, le contraste de l'image, la puissance de résolution de l'œil sont également examinés. — Y. Laforêt.

Les procédés d'extinction bimoléculaire en

solution; Bowen E. J., Barnes A. W. et Holliday P. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 27-31). — L'extinction de la fluorescence des solutions d'anthracène par les substances organiques a été examinée dans un certain domaine de température. Les variations de la constante d'extinction sont de deux types, l'un expliqué par un processus bimoléculaire dont la vitesse est contrôlée par la diffusion, et l'autre indiquant une association de Van der Waals entre les molécules fluorescentes et celles de l'extincteur. On conclut que de telles associations précédent probablement toujours l'extinction, les deux types de variation mentionnés provenant des durées de vie relatives des états complexe et fluorescent.

## SOURCES DE LUMIÈRE. PHOTOCHIMIE.

Limites de la transmission pour l'ultraviolet de quelques liquides et solides; KLEVENS H. B. et PLATT J. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3055-3062).

Limites de transmission de quelques solides organiques (plastiques) ou minéraux susceptibles d'être utilisés pour la cellule d'absorption ou sa fenêtre,

Limites d'absorption pour un certain nombre d'hydrocarbures saturés; elles dépendent quelque peu de la longueur de chaîne, mais beaucoup plus des branchements ou de la cyclisation. Pour les paraffines non cyclisées, la limite semble dépendre du nombre

maximum de dérivés alcoylés sur chaque liaison C—C. Limites d'absorption pour un certain nombre de solvants non saturés ou oxygénés : pour ces liquides, les limites dépendent des potentiels d'ionisation.

R. JACOB.

## OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. STÉRÉOSCOPIE. ÉCLAIRAGISME.

Contribution à l'étude de la composante inhibitrice de l'éblouissement; Ivanoff A. (Rev. Optique, 1947, 26, 479-488). — L'auteur reprend, par une méthode nouvelle, l'étude faite par J. F. Schouten sur la composante inhibitrice de l'éblouissement (la brillance apparente d'une plage vue par un œil diminue lorsqu'on éblouit cet œil, par un effet d'inhibition). Il établit que l'éblouissement d'un œil

n'affecte pas la sensibilité de l'autre, précise l'influence de l'intensité d'éblouissement et de l'angle d'éblouissement, et étudie l'influence des couleurs de la source éblouissante et de la plage d'observation. Le jaune éblouit le moins et résiste le mieux à l'éblouissement, les deux côtés du spectre éblouissant davantage (à brillance lumineuse égale) et résistant moins.

#### RADIATIONS. SPECTROSCOPIE.

Spectromètre enregistreur pour l'infrarouge, à deux faisceaux, mesurant le pourcentage d'énergie transmise; WRIGHT N. et HERSCHER L.W. (J. Opt. Soc. Amer., 1947, 37, 211). - La partie originale du spectromètre est le détecteur d'énergie, un bolomètre capable de répondre à une radiation modulée à 6 cycles : s. Il consiste en une plaque de nickel recouverte d'or ou d'argent. Sa sensibilité est de 1 µV: µW d'énergie de radiation. Dans le système optique du photomètre, deux rayons provenant d'une source Globar tombent alternativement sur la fente du spectromètre. Un rayon passe à travers l'échantillon, tandis que l'autre passe à travers un diaphragme atténuant, puis à travers une « cellule muette » ou un échantillon standard. Le spectromètre est relié à un amplificateur électronique. L'enregistrement montre directement le pourcentage de l'énergie transmise pour chaque longueur d'onde. L'appareil permet de comparer deux échantillons, des échantillons purs et impurs, en n'enregistrant que le spectre des impuretés, de comparer également des solutions et des solvants en n'enregistrant que le spectre du corps dissous. — Y. Laforêt.

Termes d'interaction dans les vibrations moléculaires; Coulson C. A., Duchesne J. et Manneback C. (Nature, 1947, 160, 793-794). — Étude de la grandeur et du signe des termes d'interaction dans les fonctions potentielles des molécules triatomiques XYZ. Effets de la résonance, interaction entre les atomes non liés (ici X et Z), changements d'hybridation de l'atome central (ici Y). Exemples de ces trois effets. — P. Olmer.

Nature de la liaison hydrogène dans le fluorure acide de potassium; Polder D. (Nature, 1947, 160, 870-871). — Interprétations des spectres d'absorption et de réflexion infrarouges de KDF<sub>2</sub> et de KHF<sub>2</sub>. Mesures de la permittivité diélectrique entre 80° et 300° K. — P. Olmer.

Spectres infrarouges des hydrocarbures. II. Analyse des mélanges d'octane par utilisation des spectres infrarouges obtenus à basse température; AVERY W. H. et MORRISON J. R. (J. Applied

Phys., 1947, 18, 960-967). — Spectres infrarouges pour la région de 2 à 22 µ pour les quatre triméthylpentanes à o et - 195° C. En accord avec la théorie, les largeurs de bandes à — 195° sont environ la moitié de celles à o G. Les spectres sont observés expérimentalement par condensation d'un film d'hydrocarbure sur la surface inférieure réfléchissante d'une cellule montée verticalement, et ayant son extrémité inférieure plongée dans de la glace ou de l'azote liquide. On décrit la méthode pour obtenir un film d'épaisseur et de dimensions reproductibles. Pour évaluer quantitativement les hydrocarbures, on établit une équation donnant la probabilité, avec laquelle on peut trouver pour chaque composant, au moins une bande qui n'interfère pas avec les bandes des autres composants du mélange. Dans le cas des 18 isomères de l'octane la réduction de la largeur du spectre de 40 cm<sup>-1</sup> à 20 cm<sup>-1</sup>, par passage de o à -195°, augmente la probabilité calculée de bandes pures pour au moins 17 des isomères, passe de 0,003 à 0,999. Ce résultat est intéressant au point de vue analyse au moyen des infrarouges, et l'on estime qu'à la température de l'hélium liquide, il doit exister de nouvelles possibilités analytiques. — R. Jacob.

Le spectre d'absorption infrarouge et la détermination des fréquences vibrationnelles du cétène; HARP W. R. Jr et RASMUSSEN R. S. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 778-785). — Détermination du spectre d'absorption dans l'infrarouge du cétène entre 2 et 15 µ. Le cétène pur étant très difficile à préparer, on attribue la présence de quelques bandes à la présence d'acétone et de dicétène. Toutes les autres bandes peuvent être rattachées à une vibration normale : on examine plus particulièrement la structure fine de la bande 925 cm<sup>-1</sup>, montrant un phénomène de convergence du type de celui de l'allène, mais plus compliqué. — R. Jacob.

Le spectre d'absorption de l'ozone dans le visible. I. Examen de la structure fine. II. Effet de la température; Humphrey G. L. et Badger R. M. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 794-798). — Le spectre d'absorption de l'ozone dans la région visible du spectre est étudié en vue de préciser certains points

de l'absorption de la lumière solaire par l'ozone de l'atmosphère. La possibilité d'existence d'une structure fine, dans les larges bandes de 5730 à et 6020 à, a été examinée au moyen d'un spectrographe à grille. On a pu résoudre les raies faibles du troisième ordre du fer de référence, sans que l'on puisse mettre en évidence de structure fine pour l'ozone. En ce qui concerne l'influence de la température, les petites variations d'absorption, relevées entre la température ambiante et la température de la neige carbonique, ne sont pas systématiques et doivent être dues à des erreurs probables de photométrie plutôt qu'à une action de la température. On peut donc en conséquence utiliser ces bandes de la région visible pour mesurer le degré d'absorption de l'ozone dans l'atmosphère. — R. JACOB.

Le spectre d'absorption du gaz carbonique de 14 à 16 μ; Kaplan L. D. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 809-815). — L'absorption d'un faisceau parallèle de radiations de 14 à 16 μ, par des épaisseurs de 0,004, 0,05, 1, 4 et 20 cm de CO<sub>2</sub> est calculée sur la base des considérations de mécanique quantique, pour des conditions stratosphériques. On calcule les valeurs des intensités pour les raies de vibration-rotation dans les branches P et R des importantes transitions vibrationnelles, et l'on suggère une méthode pour corriger les valeurs de l'absorption quand on peut effectuer des mesures plus précises des moments électriques dipôles de transition.

La formule empirique établie par Sutherland et Callendar ne donne pas une représentation exacte de l'absorption en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante, pour les conditions existantes dans la partie inférieure de la stratosphère, les valeurs obtenues étant trop fortes pour les absorptions moyennes, et trop basses pour des absorptions faibles. — R. Jacob.

La détermination expérimentale des intensités des bandes d'absorption dans l'infrarouge. III. Anhydride carbonique, méthane et éthane; Thorndike A. M. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 868-874).— Les intensités absolues des principales bandes d'absorption ont été déterminées expérimentalement, et ont les valeurs suivantes (en cycles par cm dans les conditions normales):

Ces valeurs sont en accord satisfaisant avec les données connues de la dispersion dans l'infrarouge et de la polarisation atomique. Elles peuvent être calculées en fonction des moments dipôles des liaisons entre atomes vibrants, et de leur variation avec la distance internucléaire. Toutefois, dans le cas de la liaison CH, on trouve des variations inattendues pour les diverses vibrations et molécules étudiées.

Il n'est pas possible de prédire l'intensité des raies de vibration en se basant sur les moments dipôles attribués empiriquement aux liaisons chimiques de la molécule. — R. Jacob.

Spectres d'absorption dans l'ultraviolet des monomères et polymères de dérivés aromatiques et vinyliques substitués; Laitinen H.A., Miller F.A. et PARKS T. D. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2707-2714). - Spectres d'absorption pour la région 250-300 m µ de 20 monomères vinyliques (halogéno- et alcoylstyrènes, anéthol, vinylfurane, vinylnaphtalène) et de 42 polymères correspondants. Ces spectres d'absorption sont utilisables pour doser quantitativement le rapport des monomères dans les copolymères du butadiène avec ces composés vinyliques substitués. L'influence des groupements substitués ou atomes substitués sur les spectres est étudiée en fonction de leur nature et de la position qu'ils occupent. Les intensités de divers styrènes bisubstitués sont en accord avec les théories de Sklar.

R. JACOB.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet des composés non saturés simples. I. Dérivés monoet p-disubstitués du benzène; Doub L. et VAN-DEBELT J. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2714-2723). - Spectres d'absorption du benzène, de 15 dérivés monosubstitués et de 48 dérivés disubstitués (à l'état moléculaire, d'anions ou de cations), dans divers solvants. On suit les variations de positions des bandes secondaire, première et seconde primaire en fonction de la nature des groupes de substitution et de leurs positions respectives. On établit ainsi une relation semi-quantitative empirique pour le déplacement de la première bande primaire des p-disubstitués, quand les groupes sont des types complémentaires quant à leur tendance à l'orientation (ortho, para et méta). L'effet de déplacement est associé avec le déplacement directionnel des électrons par rapport à l'anneau benzénique.

R. JACOB.

Effet des alcalis sur les spectres d'absorption dans l'ultraviolet des hydroxyaldéhydes, des hydroxycétones et d'autres composés phénoliques; LEMON H. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2998-3000). — Les bandes d'absorption dans l'ultraviolet des composés phénoliques en solution dans l'alcool éthylique, sont déplacées vers les longueurs d'onde plus grandes lorsque l'on alcalinise ces solutions. et en général, l'intensité de l'absorption est accrue. Le déplacement des bandes et l'accroissement de l'intensité d'absorption sont plus grandes pour les p-hydroxyaldéhydes et les p-hydroxycétones. De plus, pour ces deux dérivés, la position de la bande de plus grande longueur d'onde est influencée par la présence de groupes méthoxy dans le novau benzénique. — R. JACOB.

Le spectre d'émission du glyoxal; GAYDON A. G. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 36-42). — Une décharge de Tesla dans un courant de vapeur de glyoxal donne un spectre bleu vert qui est lié aux spectres de fluorescence et d'absorption de cette molécule. L'auteur discute les différences entre les

longueurs d'onde des bandes d'émission et d'absorption trouvées par lui et celles obtenues par Thompson dans les spectres de fluorescence et d'absorption. On peut expliquer de façon satisfaisante les résultats observés en disant que la molécule de glyoxal a la forme plane « trans » avec les fréquences fondamentales suivantes :

Bien que celles-ci soient tout à fait adéquates pour expliquer les résultats, elles ne constituent pas nécessairement la seule solution possible. Le spectre de flamme du glyoxal a été examiné lui aussi.

Les vibrations non dégénérées du diméthylacétylène, du diacétylène et du diméthyldiacétylène; Meister A. G. et Cleveland F. F. (J. chem. Phys., 1947, 15, 349-357). — 1º Par utilisation des constantes de force obtenues à partir des fréquences non dégénérées du diméthylacétylène et du diacétylène, on calcule les fréquences non dégénérées du diméthyldiacétylène. En modifiant quelquesunes de ces constantes de force, l'écart de ces fréquences calculées avec les valeurs observées ne dépasse pas 2 pour 100.

2º Dans le but de vérifier les nouvelles constantes de force, on recalcule les fréquences non dégénérées du diacétylène. On trouve pour la constante de force d'élongation du C—C central, la valeur de 3,234.105 dynes: cm inférieure à la valeur normale, 5.105 dynes: cm, pour la constante de force d'élongation pour C—C.

3º En conséquence, les affectations antérieurement établies pour les fréquences Raman observées du diméthylacétylène, sont révisées. — R. Jacob.

Spectre infrarouge et facteurs de dépolarisation des raies Raman du spiropentane, et spectres infrarouge et Raman des diméthyl-1.1cyclopropane, méthyl-1-cyclobutène et méthylènecyclobutane; CLEVELAND F. F., MURRAY M. J. et GALLAWAY W. S. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 742-758). — On donne le spectre d'infrarouge dans la région 700-4000 cm<sup>-1</sup>, pour l'état gazeux et l'état liquide du spiropentane C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> à structure symétrique D2d, ainsi que les valeurs exactes pour les facteurs de dépolarisation des raies Raman de ce carbure d'hydrogène. On donne les fréquences Raman et infrarouge, les intensités relatives et les facteurs de dépolarisation du diméthyl-1.1-cyclopropane, puis on établi les règles de sélection entre ces deux hydrocarbures. Les spectres infrarouge et Raman sont donnés pour les deux isomères méthyl-1-cyclobutène et méthylènecyclobutane. Pour les quatre hydrocarbures sous rubrique, on effectue une tentative d'assignement des vibrations fondamentales.

R. Jacob.

Un appareil Raman pour les mesures de polarisation quantitatives; CRAWFORD B. L. et HORWITZ W. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 268-274).

Appareil pour les mesures quantitatives des facteurs de dépola isation des raies Raman. Il s'agit d'un appareil dérivé de celui de Edsall et Wilson, avec double exposition, cette dernière disposition requérant un alignement moins critique des diverses parties. Dans la première exposition, le tube de Raman est entouré par un cylindre en polaroïd ayant son axe parallèle à celui du tube, dans la deuxième exposition. le tube de Raman est entouré d'un cylindre de polaroïd ayant son axe tangentiel à la génératrice du tube. La lumière d'excitation est produite par 8 lampes à mercure disposées en cercle autour du tube, sans utilisation présente de régulateurs de voltage. Le filtre est constitué par une solution de rhodamine 5 GON. L'effet de fond relevé a été atténué par adoption de nouvelles lampes à mercure, mais le temps de pose en est doublé. Résultats obtenus avec le tétrachlorure de carbone. - R. JACOB.

Mesure photoélectrique des intensités des spectres Raman; CHIEN J. Y. et BENDER P. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 376-382). — Description d'un appareil pour l'enregistrement direct photoélectrique des intensités des spectres Raman. Résultats expérimentaux obtenus avec CCl, CHCl3, CH2Cl2 et C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et confrontés, pour estimer la précision de la présente méthode de mesure, avec huit spectrogrammes de CHCl<sub>3</sub>. Les rapports des intensités des raies anti-stokes à celles des raies Stokes sont en accord avec les valeurs théoriques. Les valeurs approchées du changement de polarisabilité de liaison de C-Cl dans le tétrachlorure de carbure et de C-H dans C.H., occasionnés par les vibrations de valence sont calculées à partir des intensités. Pour C-Cl, la polarisabilité est de 2,61.10-24 cm³ pour C-H de 0,65.10<sup>-24</sup> cm<sup>3</sup>. — R. JACOB.

Structure fine de la raie  $\mathbf{H}_{z}$  du spectre de l'hydrogène; Giuliotto L. (Ricerca Sc., 1947 17, 209-216). — Quelques travaux très précis ont déjà été faits sur la structure fine de la raie  $\mathbf{H}_{z}$  ainsi que sur sa correspondante  $\mathbf{D}_{\alpha}$  du spectre de l'hydrogène lourd. Ces travaux avaient pour but de vérifier les résultats théoriques obtenus à partir des équations de Dirac.

La courbe photométrique a l'aspect d'un doublet dont les composantes résultent de la fusion de quatre raies; un et deux forment la première composante; deux et trois forment la deuxième. La présence de la troisième est révélée par une légère déformation de la courbe photométrique. Par contre, la raie trois analogue de  $D_x$  est assez bien séparée.

Les écarts entre ces différentes composantes ont déjà été mesurés par de nombreux auteurs mais leurs résultats ne sont pas toujours en bon accord avec ceux de la théorie. Bien des tentatives ont été faites pour expliquer ces écarts; l'auteur a repris lui-même ces travaux et il en discute les résultats. Sa conclusion est que le problème théorique doit être reconsidéré. Dans la théorie de Dirac, les problèmes posés par l'atome de H sont étudiés comme des problèmes à un seul corps alors qu'en réalité il s'agit d'un problème à deux corps. Aussi comme les équations de Dirac n'ont pas été étendues à ce cas il faut calculer approximativement à l'aide des méthodes de l'électrodynamique quantique les interactions entre proton et électron.

D'autre part, il faut observer que, à d'aussi petites distances, il n'est pas absolument certain que les équations de Dirac, comme du reste toutes les formules de la mécanique quantique, soient encore valables. — J. L. SACONNEY.

Méthode de mesure de la distribution spectrale de l'énergie des sources de lumière de faible brillance; Studer F. J. (J. Opt. Soc. Amer., 1947, 37, 288). — On décrit une méthode pour comparer une source de faible brillance (quelques bougies par mètre carré), ayant un spectre continu, à une source dont la répartition spectrale d'énergie est connue. La

lumière de la source à étudier et celle de la lampe étalon tombent alternativement sur la fente d'entrée d'un spectromètre dont la fente de sortie peut être réglée pour obtenir la bande désirée de longueur d'onde dans le spectre. Ce faisceau tombe sur un multiplicateur d'électrons à neuf étages dont le courant est amplifié ou lu sur un galvanomètre. La comparaison des énergies des deux sources se ramène à la comparaison des déviations du galvanomètre. Cette méthode a donné des résultats en bon accord avec les mesures faites à l'aide d'un monochromateur double. Elle présente l'avantage de ne nécessiter qu'un équipement simple, et de réduire les erreurs au minimum, — Y. Laforêt.

#### RAYONS X.

Identification d'un calcul provenant d'un diagramme; Bannister F. A., Hey M. H. et Oakley K. P. (Nature, 1947, 160, 470). — Ce calcul donne aux rayons X le diagramme Debye-Scherrer de la weddellite, oxalate de calcium hydraté, quadratique et non celui de la whewellite, oxalate de calcium hydraté, monoclinique. — P. Olmer.

Précision de l'évaluation des longueurs des liaisons obtenues par la méthode des doubles séries de Fourier à partir des résultats donnés par les rayons X; Robertson J. M. et White J. G. (Proc. roy. Soc., 1947, 190, 329-334). — La précision que l'on peut attendre des méthodes basées sur les séries de Fourier à deux dimensions fait ici l'objet d'une étude expérimentale pour une structure hypothétique contenant 12 atomes. Pour cela on a utilisé une courbe f appropriée à la structure moyenne des hydrocarbones et les résultats peuvent être appliqués à toute une gamme de cristaux organiques. Les auteurs étudient les erreurs dues aux termes négligés dans l'emploi des séries de Fourier ainsi que les erreurs fortuites et systématiques sur les valeurs de f.

Il résulte de tout ceci, que pour des mesures soignées effectuées sur des cristaux extrêmement petits et bien symétriques, la partie photométrique étant sûre, on tout au moins effectuée par des méthodes visuelles précises, l'erreur maximum dans une structure complexe, ne doit pas dépasser 0,03 Å et l'erreur probable sera d'environ 0,015 Å pour des distances entre atomes de 1,0 et 1,4 Å. Si les séries sont incomplètes ou s'il y a des erreurs systématiques (comme celles dues à l'absortion à travers un cristal de forme irrégulière, ou celles dues à des instruments défectueux) ces limites peuvent être dépassées.

J. L. SACONNEY.

Réflexion des rayons X par les solutions solides diluées; Huang K. (Proc. roy. Soc., 1947, 190, 102-117). — Étude théorique quantitative de l'effet sur la réflexion des rayons X des déviations des atomes hors des places dans le réseau idéal, déviations causées par la présence d'atomes étrangers distribués au hasard dans une solution solide diluée. La forme de la fonction utilisée pour décrire ces déviations est prise par analogie avec les distorsions produites dans un milieu élastique par un certain nombre de points sphériques symétriques pris pour

centres de distorsion. On est ainsi conduit à deux types d'effets, absolument analogues aux effets thermiques : un affaiblissement des maxima ordinaires d'interférence, et la présence de maxima diffus associés aux maxima ordinaires. Le changement des constantes du réseau apparaît naturellement à l'analyse. On s'en sert pour déterminer l'ordre de grandeur des deux effets. On trouve, par application de la formule théorique aux solutions solides Au-Cu qu'il serait possible de détecter le premier effet expérimentalement; par contre, le second effet se combine avec l'effet thermique et se trouve trop petit aux températures ordinaires. Cette conclusion ne doit pas être généralisée, spécialement dans le cas de la nature anisotropique de l'effet thermique. — G. LAPLACE.

Diffraction des rayons X par l'alliage AuCu<sub>3</sub>; Edmunds I. G., Hinde R. M. et Lipson H. (Nature, 1947, 160, 304-305). — Caractéristiques de ce diagramme. Matérialisation du réseau polaire par diagrammes à la chambre oscillante d'un monocristal. Les résultats obtenus semblent confirmer la théorie de Wilson sur les effets de diffraction obtenus par un tel type d'alliage. Discussion de A. J. C. Wilson, calcul de l'élargissement des raies dans les diagrammes de poudre. — P. Olmer.

Inégalité des réflexions de rayons X (111) dans le diamant; Wooster W. A. et Macdonald G. L. (Nature, 1947, 160, 500). — Étude à la chambre d'ionisation de trois réflexions 111. Les intensités de faisceaux réfléchis sélectivement ne sont pas égales, montrant que les imperfections du réseau ne sont pas distribuées avec la symétrie du cube. — P. Olmer.

Correction dans les mesures de diffusion des rayons X aux faibles angles; Guinier A. et Fournet G. (Nature, 1947, 160, 500-501). — Dans les mesures de diffusion aux faibles angles effectuées avec un monochromateur, il intervient un facteur de correction dû à la hauteur de faisceau issu du monochromateur. Calcul de l'énergie diffusée sous l'angle  $\epsilon$ , i ( $\epsilon$ ) pour des particules sphériques et ellipsoidales de rayon de gyration R. — P. OLMER.

Études de diffraction des rayons X par les laitiers d'aciers au chrome; Chatterjee G. P. et

Sidhu S. S. (J. appl. Phys., 1947, 18, 519-521). — Les constituants cristalins des laitiers de préparation des aciers au chrome sont des spinelles du type FeO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des petites quantités de (FeO)<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub>. La densité de la spinelle est de 5,109 et le point de fusion 2160°C. La spinelle cristallise dans le système cubique à face centrée, avec  $a_0 = 8,348$  Å, et 8 molécules à la maille.

R. JACOB.

Propriétés physiques des écrans pour rayons X au tungstate de calcium; Coltman J. W., Ebbighausen E. G. et Altar W. (J. appl. Phys., 1947, 18, 530-544). — Détermination de l'énergie absolue de la lumière émise par l'écran, de la distribution spectrale de cette énergie et de l'efficacité de conversion des rayons X en lumière. Influence du cadre de montage. Calcul des pertes de lumière pour diverses épaisseurs de l'écran. Le coefficient d'utilisation des rayons X est seulement de 5 pour 100 et ne varie que peu avec la longueur d'onde. Chaque photon absorbé produit 1.000 quanta de lumière. — R. Jacob.

L'arête d'absorption K du silicium; BARTON V. P. et Lindsay G. A. (Phys. Rev., 1947, 71, 406-408). — Les auteurs déterminent la position de l'arête d'absorption K du silicium dans le silicium libre et dans les composés suivants : quartz, silicate de sodium, muscovite, biotite, phlogopite, lépidolite, carborundum et mono-éthylsiloxane, composé organique. Ils trouvent que le quartz, le silicate de sodium et les quatre micas donnent tous approximativement la même Iongueur d'onde pour l'arête d'absortion, savoir 6700 U. X. environ, tandis que pour le siloxane la valeur est 6706 U. X., et pour le silicium à l'état libre et pour le carborundum, il s'élève à 6718 U. X. Il est à noter que les atomes environnant l'atome de silicium sont les mêmes pour tous les composés qui donnent une arête à 6700 U.X. Dans le composé organique, un atome d'oxygène a été probablement remplacé par le groupe C2H5, tandis que pour le carborundum et pour le silicium libre les quatre atomes d'oxygène du groupe tétraédrique entourant l'atome de silicium ont été remplacés par le carbone et par le silicium, respectivement. — L. Brüninghaus.

Étude aux rayons X de l'actine; ASTBURY W. T. (Nature, 1947, 160, 388-389). — Pour l'actine F, les rayons X donnent une période suivant l'axe de fibre qui est de 54 Å ou un multiple de cette quantité. A la différence avec la myosine, l'actine-F ne donne pas le diagramme a caractéristique des fibres contractiles. Corrélations et liaisons existant entre l'actine et la myosine avant ou après la contraction.

P. OLMER.

Une étude aux rayons X de la métahémoglobine du cheval. I; BOYES-WATSON J., DAVIDSON E. et PERUTZ M. F. (*Proc. roy. Soc.*, 1947, 191, 83-132). — Cet article décrit une étude détaillée de la métahémoglobine du cheval effectuée au moyen des rayons X par la méthode du monocristal. Les résultats donnent

des renseignements sur l'architecture moléculaire du cristal, la forme et les dimensions de ces molécules et certains aspects de leur structure interne.

La métahémoglobine du cheval cristallise dans le groupe C2 du système monoclinique avec deux molécules par unité cellulaire, le poids moléculaire étant de 66.700. Les cristaux humides contiennent du liquide de cristallisation qui remplit 52,4 pour 100 du volume de la cellule unitaire. La quantité et la composition du liquide de cristallisation varient. L'étude des effets de ces variations sur la diffraction des rayons X forme la base de l'analyse.

La composition du liquide de cristallisation peut varier en permettant à certains ions lourds de diffuser à l'intérieur du cristal.

Ceci accroit la contribution dispersive du liquide par rapport à celle des molécules de protéine et rend ainsi possible la distinction entre l'une et l'autre. Cette méthode est analogue à celle du remplacement isomorphe couramment utilisée dans l'analyse par rayons X; cela permet d'obtenir des renseignements intéressants sur la forme et le caractère des molécules d'hémoglobine. Les résultats de l'analyse peuvent être résumés comme suit : les molécules de métahémoglobine ont une forme cylindrique d'une hauteur moyenne de 34 Å et d'un diamètre de 57 Å. Dans le cristal, ces cylindres forment des couches serrées alternant avec des couches de liquide de cristallisation. Les couches de molécules d'hémoglobine ne peuvent ni se dilater ni se rétrécir, pas plus en épaisseur qu'en surface, sauf si on les sèche complètement.

Les molécules ne semblent pas être pénétrées par le liquide de cristallisation et leur structure n'est pas modifiée par dilatation ou compression du cristal. Le système de symétrie nécessite que chaque molécule soit constituée par deux moitiés de structure identiques et chimiquement identiques. La structure interne des molécules est donnée à la fois par les projections de Patterson à deux dimensions et de Fournier à une dimension. La première indique que les vecteurs interatomiques de 9 à 11 Å se trouvent fréquemment dans de nombreuses directions et la dernière montre que quatre principales concentrations des matières dispersées se trouvent à 9 Å de part et d'autre d'une ligne normale aux couches de molécules d'hémoglobine; on n'a pas encore essayé d'interpréter ces faits.

Le liquide de cristallisation est formé de deux composants distincts : l'eau fixée à la protéine et non utilisable comme solvant de diffusion des ions et d'autre part l'eau « libre » en équilibre dynamique avec le milieu en suspension. — J. L. SACONNEY.

La nature des fluoaluminates de sodium précipités; Cowley J. M. et Scott T. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2596-2598). — L'examen aux rayons X des fluoaluminates de sodium précipités dans diverses conditions montre que l'on a affaire seulement à de la cryolithe et à de la chiolithe comme composés bien définis. Les penta ou tétrafluoaluminates de sodium annoncés par certains auteurs ne sont en réalité que des mélanges de cryolithe et de chiolithe avec parfois un peu de fluorure d'aluminium hydraté. — R. Jacob.

#### VII. - CHALEUR ET THERMODYNAMIQUE.

## DÉFINITIONS. PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE.

Commentaires sur la « loi de Hildebrand »: HILDEBRAND J. H. et GILMAN T. S. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 229-231). — D'après la loi de Hildebrand, les liquides normaux doivent avoir la même entropie de vaporisation aux températures auxquelles leurs vapeurs ont le même volume moléculaire. Pitzer de son côté, a montré que les liquides obéissant à la théorie des états correspor dants doivent avoir des entropies de vaporisation égales aux températures où leur rapport volume de la vapeur : volume du liquide est le même. Pour juger de la validité de ces lois, des essais sont effectués avec des paires de liquides très voisins mais ayant des volumes moléculaires très différents (Cl. et CCl, éthane et di-isopropyle). Les résultats obtenus sont représentés plus strictement par la première de ces lois. Dans les deux paires de liquide, les résultats sont meilleurs lorsque les entropies de vaporisation sont comparées à des températures correspondant à des volumes égaux de vapeur, l'écart avec l'entropie théorique calculée par l'équation de Clapeyron, étant deux à trois fois plus faible qu'avec la deuxième loi. — R. JACOB.

L'entropie de solution de molécules de grosseurs différentes; HILDEBRAND J. H. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 225-228). — L'entropie de mélange de deux liquides dont les molécules diffèrent par leur grosseur, est donnée par l'équation:

$$\frac{\Delta S}{R} = N_1 \ln \frac{V - N_1 b_1 - N_2 b_2}{N_1 (v_1 - b_1)} + N_2 \ln \frac{V - N_1 b_1 - N_2 b_2}{N_2 (v_2 - b_2)},$$

où  $N_1$  et  $N_2$  sont les nombres de molécules V le volume de la solution,  $v_1$  et  $v_2$  les volumes moléculaires des deux composants purs, et  $b_1$  et  $b_2$  la somme des volumes géométriques réels de  $6.10^{28}$  molécules. Cette équation n'est pas limitée aux polymères linéaires. Si les deux volumes libres v-b sont égaux dans les liquides purs, la solution obéit à la loi de Raoult. — R. Jacob.

Effet de la pression sur la tension superficielle; RICE O. K. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 333-335; cf. 8, 85 D).

Fluctuations d'entropie dans l'hélium liquide II et raie de Rayleigh; Agarwala B. K. et Chowdri A. G. (Nature, 1947, 160, 750). — Rappel de la théorie de Landau-Placzek reliant les intensités de la composante non déplacée et celles des deux composantes déplacées aux chaleurs spécifiques à volume et à pression constante. Application au cas de l'hélium liquide II. Dans celui-ci les fluctuations d'entropie se propageraient avec une vitesse nulle au point  $\lambda$  mais qui tendrait vers  $\frac{c_1}{\sqrt{3}}$  quand la température tendrait vers zéro, c représentant la vélocité des ondes acoustiques normales. — P. Olmer.

Note sur la relation entre l'entropie et l'enthalpie d'une solution; RICE O. K. (J. Chem. Phys., 1947, **15**, 875-879). — Relation entre l'entropie et l'enthalpie de solution pour une série de corps non polaires dissous dans un solvant non polaire donné. On considère que la solution d'un corps gazeux, sans qu'il y ait variation de concentration par passage de la phase gazeuse à la phase solution, ne change pas son entropie, et que toute variation d'entropie doit provenir du solvant. L'entropie du solvant varie à cause des effets de surface autour des molécules du corps dissous, et d'une sorte d'ordre élevé introduit par ces molécules. On examine les différences d'entropie de solution dans le cas d'une solution idéale et dans le cas d'un corps dissous à sphères dures sans attraction, et l'on compare ces valeurs avec les résultats pratiques, l'accord étant satisfaisant. D'après ces travaux la relation entre l'entropie et l'enthalpie est linéaire, sans que l'on puisse en trouver une explication plausible; on peut utiliser toutefois cette constatation pour suivre l'effet du changement du solvant ou du corps dissous. - R. JACOB.

#### CHALEUR. TEMPÉRATURE.

Étude calorimétrique sur l'humidité dans les fibres textiles; Magne F. C., Portas H. J. et Wakeham H. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1896-1902). — L'humidité des fibres est mesurée calorimétriquement par immersion dans le liquide du calorimètre. On a étudié ainsi un coton à fibres linéaires, un coton à fibres rondes, un coton à fibres elliptiques, une rayonne de viscose, un nylon et une fibre de verre. Les chaleurs spécifiques pour les fibres sèches sont données. La teneur en eau est séparée en une partie congelable et une partie non congelable que l'on calcule pour chaque degré d'humidification des fibres. Pour les fibres de cellulose, l'interprétation des résultats permet aussi de différencier l'eau d'adsorption primaire de celle adsorbée dans la formation à plusieurs couches ou dans la condensation capillaire.

Le degré de cristallinité, les volumes des capillaires (dans certaines limites de rayons) sont mesurés pour les fibres de coton et de rayonne. — R. Jacob.

Mesure des retards de chaleur spécifique dans divers gaz; Huber P. W. et Kantrowitz A. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 275-284). — Application à une série de gaz de la méthode du tube d'impact pour la mesure du temps de relaxation pour la transmission de l'énergie moléculaire des degrés de liberté de tranlation à ceux internes. La méthode est quelque peu différente selon que le temps de relaxation est court ou relativement long, mais elle permet de mesurer des temps dont la mesure aurait été impossible par des méthodes acoustiques. Mesure des temps de relaxation de l'énergie vibrationnelle de H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

catalysé par  $H_2O$  et de  $CCl_2F_2$ . L'existence d'un retard mesurable dans l'ajustement de la chaleur spécifique de rotation de  $H_2$  est confirmée; il est de 1,07.10<sup>-8</sup> s. à 285° K. — R. JACOB.

Chaleurs spécifiques, chaleurs de fusion et entropies des six pentènes; Todd S.S., Oliver G.D. et Hufmann H. M. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1519-1525). — Températures de fusion, chaleurs spécifiques moléculaires, chaleurs moléculaires de fusion et entropies moléculaires à 273°K, des pentènes : 1-pentène, cis-2-pentène, trans-2-pentène, 2-méthyl-1-butène, 3-méthyl-1-butène, 2-méthyl-2-butène. La chaleur spécifique et l'entropie sont celles correspondant au liquide saturé. — R. Jacob.

Capacités calorifiques à haute température de l'uranium, du bioxyde d'uranium et du trioxyde d'uranium; Moore G. E. et Kelley K. K. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2105-2107). — Mesure des capacités calorifiques de l'uranium entre 298 et 1300°K, du dioxyde d'uranium entre 298 et 1500°K, du trioxyde entre 298 et 900°K. On note pour l'uranium deux points de transition à 935 et 1045°K, les chaleurs de transition étant de 680 et 1165 cal: atome-gr.

Les chaleurs spécifiques de  $U\alpha$ ,  $U\beta$ ,  $U\gamma$ , de  $UO_2$  et  $UO_3$  sont données en fonction de la température et les capacités calorifiques et les entropies sont données entre 298 et 1500°K. — R. Jacob.

Chaleurs spécifiques des liquides et vapeurs; Benson S. W. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 866-867). — On a précédemment montré qu'un modèle en cage d'un liquide pourrait être utilisé pour dériver une expression analytique simple pour l'énergie de configuration de ce liquide. Si la même expression est appliquée à l'énergie de configuration de la vapeur en équilibre, l'énergie de vaporisation est donnée par la différence entre les énergies de configuration du liquide et de la vapeur, et elle peut être exprimée en fonction des densités moléculaires des deux phases. Si l'on dérive cette expression de l'énergie de vaporisation par rapport à la température, la dérivée obtenue est liée thermodynamiquement à la différence des chaleurs spécifiques du liquide et de sa vapeur saturée. Cette relation est établie pour de faibles pressions : les valeurs de la différence des chaleurs spécifiques, calculées d'après les propriétés connues de certains liquides, sont en accord avec les données expérimentales. - R. JACOB.

Thermodynamique du butadiène-1.2 au moyen des données calorimétriques et spectroscopiques; Aston J. G. et Szasz G. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3108-3114). — Mesure des chaleurs spécifiques du butadiène-1.2 de 14 à 284° K, au moyen d'un calorimètre spécial décrit. Les températures d'équilibre solide-liquide et la chaleur de fusion ont été déterminées. Cette dernière est de 1663 cal: mol. Le point de fusion est de 136°,95 K. Les tensions

de vapeur sont mesurées de 200 à 289° K, et à partir de celles-ci, on établit les équations donnant le point d'ébullition normal (10°,84 C) et les chaleurs de vaporisation à 230, 250 et 290° K. Les fréquences fondamentales du butadiène, correspondant aux diverses vibrations, ont été identifiées; et la comparaison entre les entropies calculées et observées conduit à la valeur de 1650 + 400 cal : mol pour la barrière de potentiel empêchant la rotation interne du groupe méthyle. — R. Jacob.

Températures rayonnantes des murs dans les chambres orientées Nord-Sud et Est-Ouest; NEUMANN J. (Nature, 1947, 160, 472). — Étude des variations de température au cours de la journée pour ces deux types d'orientation. — P. Olmer.

Échange de chaleur aux basses températures entre les parois d'un tube et des gaz en régime turbulent; Hall T. A. et Tsao P. H. (*Proc. roy. Soc.*, 1947, **191**, 6-21). — L'auteur décrit un appareil destiné à étudier les échanges de chaleur entre les parois d'un tube et des gaz à basse température dans une région où des mesures soignées n'avaient pas encore été effectuées.

Ces mesures ont été faites pour l'oxygène, l'azote, le gaz carbonique dans un domaine de températures de  $+47^{\circ}$  à  $-167^{\circ}$ C, pour des pressions allant jusqu'à 11 atmosphères et pour des nombres de Reynolds allant de 3 000 à 60.000. A l'aide des résultats obtenus, on a pu établir une équation générale indépendante de la nature du gaz employé et applicable à tout le domaine de températures envisagé.

Avec des nombres de Reynolds évalués pour des couches moyennes de température, on a trouvé un coefficient inférieur de 5 pour 100 à celui trouvé pour des mesures faites à des températures normales ou élevées. On considère que cela justifie l'extension de l'équation ordinaire aux régions de basse température.

J. L. SACONNEY.

Transmission de chaleur entre un fluide et un solide poreux émettant de la chaleur; Brinkley S. R. (J. appl. Phys., 1947, 18, 582-585). — Extension de la théorie d'Anzelius, à la transmission de chaleur entre un fluide s'écoulant à vitesse constante, au travers d'un corps poreux émettant de la chaleur, en supposant que cette émission est une fonction linéaire de la température du corps poreux, les paramètres de cette fonction étant indépendants de la position et du temps. Cette théorie peut s'appliquer pour le calcul des températures du solide et des gaz dans les réactions catalytiques sur catalyseur poreux, si la presque totalité de la chaleur de réaction est transportée par la chaleur sensible des gaz, si la réaction se fait sans changement de volume et si la réaction est limitée à quelques pour cents du volume des gaz. Les températures du gaz et du solide sont données en fonction de la position et du temps. — R. JACOB.

## CHANGEMENTS D'ÉTAT. ÉQUATIONS D'ÉTAT.

Les pressions de vapeur; chaleurs latentes de sublimation et les points de transition de l'hexachlorétane solide; Ivin K. J. et Dainton F. S. (*Trans. Faraday Soc.*, 1947, **43**, 32-35). — Les tensions de vapeur de l'exachloréthane ont été mesurées entre 13 et 174° C par une méthode statique

avec une précision de 0,1 mm de Hg ou de 0.2 pour 100, selon que l'une ou l'autre de ces évaluations de la précision est la meilleure. La courbe de tension de vapeur-température montre une discontinuité distincte à 72° C correspondant à la transition entre les formes cubique et triclinique. Les résultats thermodynamiques sont les suivants :

Technique

$$\log P \text{ (mm Hg)} = \frac{3077}{T} + 9,890,$$

d'où

$$L_s$$
 (triclin.) = 14,1  $\pm$  0,2 Keal: mol;

cubique

$$\log P \text{ (mm Hg)} = -\frac{2677}{T} + 8,731,$$

d'où

$$L_s$$
 (cub.) = 12,2  $\pm$  0,1 Kcal: mol

et pour la transition du triclinique en cubique

$$\Delta H = +1.9 \pm 0.3 \text{ Kcal},$$
 
$$\Delta S = +5.5 \pm 0.9 \text{ par °C} : \text{mol.}$$

L'auteur conclut que les variations d'énergie interne relatives à d'autres changements de phase décrits à 43°,6 C et à 125° C ne dépassaient pas 700 cal : mol.

Les calculs de la chaleur latente de vaporisation et la viscosité de  $\mathrm{CO}_2$  sous pression sur la base de l'équation d'état; MacLeod D. B. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 169-172). — L'auteur a calculé : 1° la chaleur latente de vaporisation de  $\mathrm{CO}_2$  et la viscosité sous pression sur la base de l'équation d'état, corrigée par lui; 2° les valeurs absolues de ces quantités directement d'après les données numériques de P, V, T, sans l'aide d'aucune constante arbitraire.

Études sur les solutions solides. I. Équilibres dans les systèmes 2.2-diméthylbutane-2.3-diméthylbutane et 2.2-diméthylbutane-cyclopropane; FINK H. L., CINES M. R., FREY F. E. et ASTON J. G. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1501-1506). — Chacun de ces systèmes forme une série de solutions solides continues contenant un maximum seulement. Pour le système 2,2-diméthylbutane-cyclopentane, on a déterminé les températures de transition supérieure et inférieure, ainsi que les chaleurs de transition et de fusion. La transition inférieure n'existe que pour les composants purs et les mélanges ayant entre 70 et 100 molécules pour cent de cyclopentane, avec une chaleur de transition passant de 1165 calories pour le cyclopentane pur à o calorie pour 68 pour 100 de cyclopentane. La transition supérieure n'existe que pour les mélanges comprenant de 60 à 100 pour cent de cyclopentane. - R. JACOB.

Tensions de vapeur et densités du liquide saturé et des vapeurs du cyclopentane, du méthyl-cyclopentane, de l'éthylcyclopentane et du méthyl-cyclohexane; KAY W. B. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1273-1277). — Points d'ébullition, densités à l'état liquide et constantes du point critique pour ces quatre carbures. Les tensions de vapeur et les densités du liquide saturé et de la vapeur sont déter-

minées depuis le point d'ébullition jusqu'au point critique. La tension de vapeur et la densité sont données, la première par une équation empirique, la deuxième par l'équation de Fales et Shapiro. Les valeurs des constantes pour ces équations sont données pour chaque hydrocarbure. — R. Jacob.

La mesure des tensions de vapeur des solutions aqueuses par équilibrage bi-thermique en phase vapeur; Stokes R. H.  $(J.\ Amer.\ chem.\ Soc.,\ 1947,\ 69,\ 1291-1296)$ . — Mesure des tensions de vapeur des solutions de soude, par la méthode d'équilibrage des tensions de vapeur de cette solution à 25°, par celles de l'eau pure à température plus basse. Si la tension de vapeur de l'eau pure à  $t_1$  est de  $p_1$  mm, celle de la solution de soude à 25° est également de  $p_1$  mm. Des mesures sont également faites avec des solutions de chlorure de sodium, de chlorure de calcium. Les activités de l'eau dans ces solutions, ainsi que celles de l'eau dans la solution d'acide sulfurique servant de base pour les mesures d'égalité de pression de vapeur, sont données. — R. Jacob.

Les pressions de vapeur et quelques autres propriétés de la di-i-butylcétone et du di-i-butylcarbinol; Stross F. H., Gable C. M. et Rounds G. C. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1629-1630). — Pour ces deux composés, on donne les tensions de vapeur selon les équations d'Antoine, les chaleurs moléculaires de vaporisation, les constantes critiques, les densités, les indices de réfraction, la dispersion spécifique, la viscosité, la solubilité dans l'eau, le point de gelée. — R. Jacob.

La tension de vapeur du tétraiodure de titane liquide; BLOCHER J. M. Jr et CAMPBELL I. E. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2100-2101). — La tension de vapeur du tétraiodure suit l'équation :

$$\log \dot{p} \text{ (mm)} = -\frac{3054}{T} + 7,5773$$

à  $\pm$  1,5 mm entre 4 et 670 mm. Le point d'ébullition est de 377,2°, la chaleur de vaporisation de 13,975 cal : mol.

Une technique convenable pour la préparation, le fractionnement et la manipulation du tétraiodure, a été mise au point, qui peut être utilisée pour les matériaux volatils très réactifs. — R. JACOB.

Une équation d'état des gaz à très hautes pression et température d'après la théorie hydrodynamique de la détonation; Cook M. A. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 518-524). — La théorie hydrodynamique de la détonation est dérivée sous une forme pratique en employant l'équation générale d'état  $pv = nRT + \alpha(T, v) p$ . On discute deux méthodes de solution, basées sur les vitesses de détonation mesurées. Dans la première méthode, la forme détaillée de  $\alpha(T, v)$  n'est pas spécifiée. Il y a donc en principe au moins une solution générale. Toutefois, la pratique montre que cela est impossible, du fait des erreurs expérimentales sur la détermination de la vitesse de détonation gênant l'évaluation de la chaleur spécifique à volume constant et la température de détonation, sans spécifier une forme particulière de  $\alpha(T, v)$ . La deuxième méthode utilise l'approximation  $\alpha = \alpha(v)$ . Les résultats sensiblement identiques obtenus par les deux méthodes sont en faveur de la validité de cette approximation. Ceci semble également confirmé par le fait que pour tous les explosifs essayés la courbe de  $\alpha$  en fonction de v est la même. En réciproque, les vitesses de détonation de certains explosifs peuvent être calculées à partir de cette courbe, lorsqu'on connaît certaines données calorifiques. Les propriétés de détonation sont données pour le PENT, le RDX, le tétryl, le TNT, l'acide picrique. — R. Jacob.

Les relations pression-volume-température du 2.2.3.3-tétraméthylbutane; Felsing W. A., Cuellar A. M. et Newton W. M. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1972-1974). — Étude de la compressibilité du 2,2,3,3-tétraméthylbutane très pur entre 110 et 270°C sous 5 à 300 atmosphères. Les pressions de la transition solide liquide ont été mesurées à 110, 120 et 130°, elles ont une influence marquée sur le volume spécifique. Les densités du liquide, calculées par la méthode d'Othmer, selon les données de Calingaert, sont en accord parfait avec les résultats de la présente étude. — R. Jacob.

## VIII. -- PHYSIQUE DU GLOBE. MÉTÉOROLOGIE. ASTROPHYSIQUE.

#### PHYSIQUE DU GLOBE.

Relations entre la houle marine et les microséismes; Deacon G. E. R. (Nature, 1947, 160, 419-421). — Possibilités de retrouver en un point des côtes, dans le spectre de fréquence des vagues, des composantes dues à des orages éloignés que l'on peut ainsi localiser. L'inconvénient de cette méthode

réside dans l'intervalle de temps relativement grand qui s'écoule pour la transmission des vagues. Relations de ce phénomène avec l'activité microséismique, ses causes. Résultats obtenus tant en Europe qu'en Amérique. — P. Olmer.

#### MÉTÉOROLOGIE.

Interprétation des échos radio obtenus sur les aurores polaires; Herlofson N. (Nature, 1947, 160, 867-868). — Caractéristiques des échos radio enregistrés sur des aurores polaires. On en déduit que la densité électronique doit être considérablement plus faible que 2,6.10<sup>7</sup> électrons: cm³ et plus forte que 4.10<sup>4</sup>. Autre explication supposant que l'écho est dû à la réflexion sur des décharges stationnaires. P. Olmer.

Brillance et polarisation du ciel diurne à diverses altitudes au-dessus du niveau de la mer; Tousey R. et Hulburt E. O. (J. Opt. Soc. Amer., 37, 1947, 78). — Les mesures ont été faites à bord d'un avion jusqu'à des altitudes de 7 Km, par des temps aussi beaux que possible; les résultats ont montré que l'air n'était pas très pur. On a établi des formules pour obtenir la brillance et la polarisation du ciel aux diverses altitudes en tenant compte de l'ozone, de la diffusion par la surface terrestre, des diffusions multiples. La brume a rendu difficile les comparaisons entre la théorie et les résultats expérimentaux; toutefois il semble qu'au-dessus de 3.000 m on atteigne une atmosphère assez constante appelée air « clair » et caractérisée par son coefficient d'absorption  $\beta = 0.017$ , voisin de celui trouvé au-dessus du Mont Wilson par divers observateurs à partir de mesures d'absorption; l'air pur pour lequel  $\beta$  a la valeur théorique 0,0126 n'a jamais été atteint (Faisons remarquer que nous avons pu obtenir ce coefficient théorique en 1937 au Maroc). — Mme E. VASSY.

Distribution de l'oxygène atomique et moléculaire dans la haute atmosphère; RAKSHIT H. (Indian J. Physics, 1947, 21, 57). — Le calcul utilise l'équation de Pannekoek; les bases expérimentales sont les données ionosphériques récentes; les données concernant la température exigeraient évidemment

une légère révision en raison des derniers résultats obtenus avec les V 2. L'oxygène moléculaire décroît très rapidement à partir de 105 km; l'oxygène atomique décroît beaucoup plus lentement. On montre qu'au cours de la nuit il reste toujours assez d'atomes pour rendre compte des raies d'émission du spectre du ciel nocturne. — M<sup>me</sup> E. Vassy.

La haute atmosphère terrestre; HULBURT E. O. (J. Opt. Soc. Amer., 1947, 37, 405). — Article de mise au point résumant nos connaissances sur la haute atmosphère. La partie consacrée aux résultats apportés par les V 2 est particulièrement développée. Importante bibliographie. — M<sup>me</sup> E. VASSY.

Preuves de l'existence de nouvelles particules élémentaires instables; Rochester G. D. et Butler C. C. (Nature, 1947, 160, 855-857). — Deux photographies prises à la chambre de Wilson au cours de l'étude des grandes gerbes pénétrantes, montrent des traces en V qui ne sont pas dues à des collisions, mais à un type nouveau de processus spontané. Dans l'une, la particule incidente aurait une masse de 1280 m, dans l'autre, une masse de 3000 m. Il s'agirait de particules neutres qui donneraient naissance à deux particules chargées. — P. Olmer.

Grandes gerbes pénétrantes; BROADBENT D. et Jànossy L. (*Proc. roy. Soc.*, 1947, **191**, 517-523). — Étude des grandes gerbes pénétrantes, notamment de leur densité, celle-ci est donnée par  $Ax^{-0.5}$  où x est le nombre de particules par  $m^2$ . La densité de la composante dure est sensiblement proportionnelle à la densité de la composante molle. — CUENDET.

Étude préliminaire sur les bases physiques de la navigation des oiseaux; YEAGLEY H.L. (J. Applied Phys., 1947, 18, 1035-1063). — On suppose que le

corps de l'oiseau recèle un ou plusieurs organismes sensibles à l'effet de son déplacement au travers de la composante verticale du champ magnétique terrestre, et à l'effort qu'il doit exercer pour vaincre la force de Coriolis, dûe à la rotation de la terre. D'autre part, l'oiseau doit pouvoir se rendre compte visuellement de sa vitesse par rapport au sol. Ces organismes étant en fait réglés pour son nid, il peut se repérer sur une sorte de grille d'orientation : composante verticale, force de Coriolis, comme n'importe quel avion. Plusieurs faits corroborent cette thèse. Des pigeons dont les ailes ont été munies de petits aimants, créant pendant le vol, un champ induit à la surface du corps, font une erreur d'orientation pour leur retour, et ne retrouvent leur nid qu'après tâtonnement dans la zone. Les orages magnétiques, où les zones de perturbation dans la distribution du champ terrestre, induisent aussi les pigeons en erreur. Des essais de retour des pigeons entre leurs nids et des points conjugués de ces nids, corroborent également cette thèse. — R. JACOB.

Constantes universelles dans la théorie de Blackett; Tzu H. Y. (Nature, 1947, 160, 746-747). — La formule de Blackett s'exprime par

$$P = \beta \frac{G^{\frac{1}{2}}U}{c}$$

et relie le moment magnétique P d'un corps en rotation avec son moment angulaire U, la constante de la gravitation G, la vitesse de la lumière c et un coefficient sans dimensions  $\beta$  qui est de l'ordre de l'unité. En considérant les conséquences physiques et mathématiques que l'on tirerait de cette formule pour unifier la théorie des champs électromagnétique et de gravitation, on trouve qu'il doit intervenir d'autres constantes dans la formule de Blackett. — P. Olmer.

La théorie de Blackett du champ magnétique terrestre; Hales A. L. et Gough D. I. (Nature, 1947, 160, 746). — Des mesures du champ magnétique terrestre effectuées à des profondeurs variables dans des mines confirment la théorie de Blackett et infirment celle qui voit dans le noyau terrestre la cause du champ magnétique. En effet, on trouve une diminution du champ avec la profondeur, alors que la théorie du noyau entraînerait un accroissement. P. Olmer.

Sur l'existence possible de protons négatifs dans la composante primaire de la radiation cosmique; ARLEY N. (Physica, 1946, 12, 177-183). -Les résultats expérimentaux de Schein, Jesse et Wollan, Johson et autres semblent montrer que la composante molle et la composante dure de la radiation cosmique sont des radiations secondaires produites par des protons primaires. Ce résultat comporte cependant deux difficultés, l'une concernant la propagation dans l'espace interstellaire et l'autre regardant l'effet de latitude et l'effet est-ouest de la composante molle. L'auteur émet ici l'hypothèse que la radiation primaire serait formée de protons négatifs aussi bien que de protons positifs, les premiers étant principalement annihilés au sommet de l'atmosphère, donnant ainsi naissance à la composante molle, tandis que les autres seraient transformés en mésons, ce qui donnerait naissance à la composante dure. On donne des arguments en faveur de cette hypothèse et l'on montre qu'elle est compatible avec toute l'évidence expérimentale actuelle, quoique non avec la théorie quantique actuelle, qui fournit une bien trop petite section efficace pour l'annihilation des protons négatifs rapides. Il résulte cependant d'arguments donnés par Heisenberg qu'une transformation de la théorie actuelle est en vue et qu'il y aura lieu d'en tenir compte dans cette discussion. — L. BRÜNINGHAUS.

Sur la vie moyenne des mésons de la radiation cosmique; Opéchowski W. (Arch. du musée Teyler, 1947, 9, 543-550). — L'auteur attire l'attention sur une contradiction qui semble exister entre les résultats des déterminations directes de la vie moyenne τ du méson au repos, d'une part, et ceux des déterminations du rapport τ : μ, οù μ est la masse du méson, d'autre part. Il propose une explication de cette contradiction : celle-ci disparaît en effet si l'on suppose que la composante pénétrante de la radiation cosmique contient en quantités considérables, outre les mésons de vie moyenne égale à environ 1.5-10-6 s, des particules qui seraient probablement des mésons de vie moyenne beaucoup plus longue (10-3 s), sinon infinie (cependant il n'est pas entièrement impossible que les particules en question ne soient tout simplement des protons, dont le nombre dans la composante pénétrante serait ainsi plus grand qu'on ne l'admet généralement). — L. Brüninghaus.

« Évaporation » des noyaux lourds; Perkins D. H. (Nature, 1947, 160, 299-301). — Mesures de la distribution énergétique des particules provenant de la désintégration de 15 noyaux lourds (argent et brome) dans un total de près de 200 étoiles trouvées dans 400 cm² de plaques photographiques exposées au rayonnement cosmique. Processus conduisant à l'émission des particules, calcul d'un point de vue thermodynamique. On peut représenter ces résultats par la formule :

$$\begin{split} P(E) \, \mathrm{d}E &= \left[ \frac{E-1}{T^2} \exp \frac{-(E-1)}{T} \right. \\ &+ \frac{1}{4} \left. \frac{(E-V)}{\tau^2} \exp \frac{-(E-V)}{\tau} \right] \mathrm{d}E. \end{split}$$

Énergie moyenne requise pour éjecter un proton ou un neutron du noyau. — P. Olmer.

Observations sur les traces des mésons lents dans les émulsions photographiques; Lattes C. M. G., Occhialini G. P. S. et Powell C. F. (Nature, 1947, 160, 453-456). — Existence de mésons de différentes masses. Probabilités pour qu'un méson secondaire reste dans la couche d'épaisseur 50  $\mu$  de l'émulsion. Déclin des mésons- $\mu$  (mésons secondaires). Preuves de la différence de masse des mésons- $\pi$  (mésons primaires) et des mésons- $\mu$ , les deux étant reliées par la relation :

$$c^2 m_\pi = c^2 m_\mu + E_\mu + h v.$$
 P. Olmer.

Observations sur les traces des mésons lents dans les émulsions photographiques; LATTES

C. M. G., OCCHIALINI G. P. S. et POWELL C. F. (Nature, 1947, 160, 486-492). — Origine de mésons lents, désintégrations produites par eux. Nombres relatifs des mésons lents de différents types à 2.800 m et à a=5.500 m. Émission de mésons par les noyaux se désintégrant. Interprétation des résultats. En résumé il existe deux types de mésons de masses différentes les mésons a=0.500 de mésons lents susceptibles de produire des désintégrations seraient négativement chargés et constituraient les mésons a=0.500. Les mésons a=0.500 et peut être les mésons a=0.500 peuvent être produits dans des réactions de désintégration.

Les mésons  $\pi$  et la majeure partie des mésons  $\mu$  seraient des particules respectivement chargées positivement et négativement, mais du même type. Les mésons  $\pi$  les plus lourds subiraient une désintégration spontanée, donnant naissance aux mésons  $\mu$ , plus légers. La plupart des mésons observés au niveau de la mer sont ainsi des mésons  $\mu$  formés par de la désintégration des mésons  $\pi$ . Les mésons  $\pi$  positifs et négatifs ont une vie moyenne très courte, allant de 10-6 à 10-11 s. — P. Olmer.

Explosion nucléaire enregistrée par la méthode de l'émulsion photographique; Roy R. R. (Nature, 1947, 160, 498). — Enregistrement d'une explosion causée par les rayons cosmiques au niveau de la mer. Caractéristiques des multiples traces observées, l'énergie minimum intervenant dans cette réaction étant de de 250 MeV. — P. Olmer.

Différentes sources d'énergie possibles pour la production de « mésons secondaires »; Franck F. C. (Nature, 1947, 160, 525-527). — Des mésons cosmiques donnent fréquemment en fin de parcours dans l'émulsion photographique, naissance à des mésons d'énergie cinétique voisine de 4 MeV. Revue des principaux processus pouvant conduire à un tel phénomène : capture β ou κ induite, émission induite de nucléons, émission-α induite, fission induite etc. Tous ces processus doivent être rejetés.

P. Olmer.

Gerbes locales et grandes gerbes pénétrantes dans les rayons cosmiques; Broadbent D. et Jánossy L. (*Proc. Roy. Soc.*, 1947, **190**, 497-507). — Les gerbes locales ont un effet de transition proportionnel à la masse, les grandes gerbes ont un effet de transition dépendant de Z. Les premières sont produites dans les absorbants par des nucléons rapides, les autres sont de grandes cascades de particules pénétrantes. — Guendet.

Électronique pour expériences sur les rayons cosmiques; Howland B., Schroeder C. A. et Shipman J. D. Jr. (*Rev. sc. Instr.*, 1947, **18**, 551-556). — Utilisation de diodes comme détecteurs de coïncidences. Schémas de dispositifs de coïncidence et d'anticoïncidence. Formule donnant l'efficacité d'un dispositif de coïncidence en fonction de la largeur d'une impulsion et des paramètres du circuit.

CUENDET.

La masse du méson telle que la fournissent les mesures des rayons cosmiques; Hughes D. J. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 387-392). — Toutes les déterminations de masse des mésons individuels des rayons cosmiques sont basées sur des photographies prises avec la chambre à détente impliquant des mesures de courbure magnétique avec densité d'ionosation, parcours, ou énergie des électrons émis. On discute ici les erreurs qui affectent les diverses méthodes et la possibilité de réduire ces erreurs par le choix des conditions expérimentales. On passe en revue à la lumière de cette discussion les erreurs et les valeurs des masses de 47 résultats publiés. La grande majorité de ceux-ci est statistiquement conciliable avec l'existence d'une masse unique; seule une très petite fraction des mésons semble douée de masses nettement différentes. — L. Brüninghaus.

La détermination du signe et du spectre d'énergie de la radiation cosmique primaire; VALLARTA M. S., PERUSQUIA M. L. et de OYARZÁBAL J. (Phys. Rev., 1947, 71, 393-398). — On fait dans ce travail un exposé de mesures de l'effet azimutal complet. Les expériences sont effectuées à Mexico City (latitude géomagnétique 29°, altitude 2242 m audessus du niveau de la mer) pour des angles zénithaux constants de 200, 400 et 600. Un trait caractéristique de ces mesures est que la longueur du parcours atmosphérique est constante, d'où l'hypothèse que le nombre de secondaires détectés par le télescope à rayons cosmiques est une mesure du nombre des primaires. L'analyse des résultats fournit un spectre d'énergie de la radiation primaire de la forme  $K: E^{1,45}$ , (E = 'energie, K = une constante). Aucune évidence de particules primaires négatives. Les résultats sont toutefois sujets à révision du fait que les bandes de pénombre à cette latitude ne sont qu'imparfaitement connues et aussi en raison des limitations occasionnées par le pouvoir séparateur de l'appareillage utilisé. La possibilité d'un brillant spectre de lignes, seul ou superposé à une répartition continue, n'est pas exclue. Au contraire, la possibilité de primaires négatifs est éliminée, dans les limites des erreurs expérimentales. Le spectre obtenu à la suite de ces mesures est en complet accord avec celui déterminé à partir de l'expérience de Gill, faite à Lahore. Le résultat est valable dans le domaine d'énergies compris entre environ 350 et 600 millistörmers ou entre 6 et 21 BeV si les primaires sont des protons. — L. Brüninghaus.

Variations azimutales de la radiation cosmique à Lahore; Gill P. S. (Phys. Rev., 1947, 71, 398-399). — L'étude des variations azimutales de la radiation cosmique à Lahore (22° de latitude magnétique nord) manifeste l'existence d'un important effet azimutal. L'effet azimutal dans le quadrant Nord-Ouest et pour un angle zénital constant de 60° est en accord général avec les prévisions théoriques. Ces observations conduisent aux deux conclusions suivantes 1°: les particules primaires des rayons cosmiques sont chargées positivement; 2° le spectre d'énergie des rayons cosmiques primaires dans le domaine d'énergie de 7,84 × 10° eV et 14 × 10° eV (pour les protons) obéit à la loi  $BE^{-\gamma}$ , où  $\gamma \neq 2,8$ . — L. Brüninghaus.

Variations azimutales de la radiation cosmique à Lahore; GILL P. S. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 462). — Les observations azimutales faites à Lahore (22° de

latitude magnétique manifestent l'existence d'un important effet azimutal. L'effet dans le quadrant nord-ouest, pour un angle zénital constant de 60°, est en accord général avec les prévisions théoriques. On conclut que : 1° les particules cosmiques primaires sont chargées positivement; 2° le spectre d'énergie des rayons cosmiques primaires, dans le domaine d'énergie de 7,84 × 10° eV et 14 × 10° eV (pour les protons), obéit à la loi Be-7 où  $\gamma = 2,8$ .

L. Brüninghaus.

Gerbes de particules pénétrantes à l'altitude de 26 000 pieds; Wataghin G. (Phys. Rev., 1947, 71, 453). — L'auteur a étudié, au cours de trois récents vols en avion à des altitudes comprises entre 22 000 et 26 000 pieds, la variation de la fréquence des gerbes de particules pénétrantes avec la profondeur atmosphérique. La variation observée est en accord avec l'hypothèse d'une loi d'absorption exponentielle pour la gerbe produisant la radiation primaire.

L. BRÜNINGHAUS.

La variation avec l'altitude et la latitude de la composante verticale de la radiation cosmique traversant 15 cm de plomb; SWANN W. F. G. et MORRIS P. A. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 462). — Les faits observés sont en harmonie avec la manière de voir suivante: superposée à la portion de la composante dure qui trouve son origine dans une primaire sensible au champ, on a une composante provenant d'une primaire non sensible au champ et qui est rapidement absorbée (sans doute par la création de mésons) entre 33000 et 25000 pieds et au dessous.

L. Brüninghaus

Gerbes de mésons sous plomb au niveau de la mer; Fretter B. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 462). — L'auteur a pu obtenir 11 photographies de gerbes de mésons sous 30 cm de plomb, par l'emploi de deux chambres à détente. L'une était dans un champ magnétique, tandis que l'autre située au dessous et contenant l'écran de plomb, permettait d'identifier clairement les particules pénétrantes.

L. Brüninghaus. \

Mécanisme d'absorption des mésons-négatifs; Wheeler J. A. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 462-463). — On discute les conditions de capture d'un mésonnégatif sous l'attraction électrostatique d'un noyau de charge Z, de façon à lui faire parcourir une orbite de Bohr. — L. Brüninghaus.

Une nouvelle détermination de la vie moyenne des mésons à l'altitude de 11 500 pieds; ТІСНО Н. К. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 463). — Mesure de la vie moyenne de mésons stoppés dans 10 cm d'aluminium à Chicago et à Climax (11500 pieds d'altitude). La vie moyenne s'est montrée égale à

 $(1,97 \pm 0,15)$ . 10<sup>-6</sup> s à Chicago

et à

 $(1,78 \pm 0,10)$ .  $10^{-6}$  s à Climax.

L. Brüninghaus.

La production d'étoiles de rayons cosmiques; Gross E., Kusaka S. et Snow G. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 463). — Les étoiles apparaissent à la fréquence d'environ 10-9 par cm³ et par seconde dans l'air au niveau de la mer et avec une fréquence environ 50 fois plus grande à l'altitude de 14000 pieds. Il semble que la production des étoiles résulte de l'action des neutrons.

L. BRÜNINGHAUS.

Un effet possible du Soleil sur la radiation cosmique; SWANN W. F. G. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 485). — Observations relatives au soleil comme origine possible d'une partie, sans doute considérable, de la composante dure de la radiation cosmique.

L. Brüninghaus

Erratum: sur la désintégration des mésons négatifs; Conversi M., Pancini E. et Piccioni O. (Phys. Rev., 1947, 71, 557). — Courte rectification. L. Brüninghaus.

Les gerbes d'Auger et les comètes; Rojansky V. (Phys. Rev., 1947, 71, 552). — L'auteur suppose que les gerbes d'Auger pourraient provenir de la matière des comètes. Il y aurait donc lieu de rechercher une corrélation entre la fréquence de ces gerbes et la proximité d'une comète. — L. Brüninghaus.

Sur la masse et les produits de désintégration du méson; Anderson C., Adams R. V., Lloyd P. E. et Rau R. (*Phys. Rev.*, 1947, **72**, 724-727). — Différentes interprétations d'un cliché obtenu avec une chambre de Wilson, dans lequel un méson positif donne par désintégration un positon de 24 MeV.

CUENDET

Sections efficaces pour la production de mésons artificiels; Morette C. et Peng H. W. (Nature 1947, 160, 59-60). — Anticipant la production au laboratoire de mésons par des nucléons ou des photons de quelques millions de volts, les auteurs calculent la section efficace pour la production de ces mésons dans les deux processus de collision suivants:

nucléon + nucléon  $\rightarrow$  méson + nucléon + nucléon, rayon  $\gamma$  + nucléon  $\rightarrow$  méson + nucléon.

Dans la première réaction, la production de mésons débute lorsque l'énergie cinétique E du nucléon incident est supérieure à  $2\mu c^2$ . Des tableaux donnent, en fonction de E ou de  $h\nu$  incident les valeurs de  $\varphi$ , longitudinal ou pseudoscalaire. — P. Olmer.

Déclin des mésons négatifs dans la matière; FRÖHLICH H. (Nature, 1947, 160, 255). — Critiques de la nouvelle conception des interactions des mésons avec les noyaux, de Fermi, Teller et Weisskopf. Contradictions résultant du calcul du freinage de mésons ayant une énergie inférieure à 2000 eV.

P. OLMER.

Rayonnement pénétrant et gerbigène dans les grandes gerbes d'Auger; Daudin J. (Ann. Physique, 1945, 20, 563-584). — Dans un travail précédent (note A) a été développée une méthode d'analyse pour les gerbes d'Auger. La même méthode est utilisable à l'égard du rayonnement pénétrant de ces gerbes, étudiées avec compteurs et chambre de Wilson. Il suffit d'admettre que toutes les gerbes d'Auger déclenchant les compteurs ont un spectre d'énergie interne s'écartant peu d'un spectre moyen (répar-

tition homogène du rayonnement pénétrant). Les calculs représentent bien l'expérience pour des écrans de 4 cm de plomb et assez bien pour 8 cm. On en déduit pour la première fois un spectre vrai des corpuscules des gerbes d'Auger suivant leur pouvoir pénétrant. Jusqu'à 15 cm de plomb le rayonnement pénétrant doit être gerbigène. Au delà interviennent des particules pénétrantes non gerbigènes (2 à 4 pour 100 du rayonnement ionisant total dans nos conditions expérimentales). L'auteur a étudié l'accompagnement des diverses sortes de particules de façon sommaire : cette étude confirme l'hypothèse de base qui s'écarte de la réalité dans le sens prévu par la théorie. Mais lorsqu'on établit la statistique des gerbes secondaires en fonction du nombre de leurs trajectoires, on obtient des résultats incompatibles avec, le pouvoir pénétrant trop élevé des corpuscules de gerbes d'Auger.

L'interprétation de l'effet Est-Ouest; MILLIKAN R. A. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 275-276). — On présente des suggestions de nature à limiter la non-compensation entre les particules positives et les négatives à une région relativement proche de la Tèrre par rapport à son rayon, et d'éviter ainsi l'hypothèse de quelque non-compensation électrique à travers l'espace. — L. Brüninghaus.

Les gerbes d'Auger; MILLS M. M. et CHRISTY R. F. (Phys. Rev., 1947, 71, 275). — L'objet du présent calcul est de déterminer si le méson à décroissance rapide suffit pour expliquer les gerbes d'Auger et les gerbes explosives observées dans des chambres d'ionisation non blindées.

L. Brüninghaus.

Compteur directionnel à rayons cosmiques pour la détermination de la variation azimutale de la radiation cosmique primaire à angles zénitaux fixes; Baños A. et Perusquià M. L. (Phys. Rev., 1947, 71, 276). — Il s'agit d'un instrument formé de quatre télescopes de Geiger-Müller à triple coïncidence montés aux angles zénitaux de 0, 20, 40 et 60°, et disposés de telle sorte que, par rotation autour d'un axe vertical, l'intensité directionnelle puisse être mesurée à 16 azimuts également espacés. La rotation et l'enregistrement photographique sont entièrement automatiques. — L. Brüninghaus.

Proposition d'un nouveau télescope à rayons cosmiques; Harris W. T. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 310-313). — En conséquence de l'équation de Maxwell Curl  $H = 4\pi i$ , il est clair que l'intensité du champ magnétique dans un solénoïde en forme de tore varie en raison inverse du rayon à l'intérieur de la section droite du tore, quelle que soit la forme de cette section droite.

Si une bobine toroïdaie est destinée à servir comme lentille pour faire converger en un point F un faisceau parallèle de particules de même énergie et de même valeur de  $\frac{e}{m}$ , il est nécessaire que la quantité de mouvement radiale imprimée aux particules croisse directement comme le rayon. Ce résultat peut

être atteint de deux façons :

1º Toroïde à noyau d'air. Puisque dans un toroïde à noyau d'air le champ varie en raison inverse de r, la largeur de la section droite doit croître proportionnellement à  $r^2$ , afin que le temps pendant lequel la particule est accélérée radialement puisse compenser la diminution d'intensité du champ et fournisse une impulsion radiale proportionnelle à r. Cette condition conduit à une lentille toroïdale dont la section droite comporte deux génératrices paraboliques;

2º Toroïde contenant du fer. Si du fer est distribué dans le toroïde, et que le fer soit considéré comme transparent aux particules, on a le choix entre plusieurs types de lentille. Dans ce cas, en effet, on a affaire avec la continuité du flux magnétique dans le circuit magnétique, plutôt qu'avec celle du champ magnétique.

a. L'intérieur de la bobine toroïdale peut être uniformément rempli avec du fer. La distribution du flux qui en résulte est alors la même que pour le cas 10 du noyau d'air. Il y a simplement modification uniforme de la perméabilité dans tout l'espace envisagé. Le séul avantage de ce mode d'emploi du fer est d'ordre économique : un courant plus faible suffira pour obtenir le flux désiré. Ce type de lentille ne serait pas très utile quand de faibles champs magnétiques sont requis. Outre les effets de collision dans le fer, une médiocre reproductivité des résultats pourrait aussi constituer un désavantage. Puisque le circuit magnétique serait complètement fermé, le champ démagnétisant serait faible, et la légère coercitivité du métal pourrait suffire pour empêcher le flux d'être une fonction univoque du champ magnétisant pour les basses densités de flux. Cependant, le remplissage complet avec du fer sera nécessaire pour des particules de quantités de mouvement très grandes, telles que des protons de 1010 eV.

b. La solution est plus souple, et les objections précédentes disparaissent, si le toroïde n'est que partiellement rempli de fer. Si par exemple le volume intérieur à l'enroulement est à moitié rempli de fer, l'intérieur pourra être regardé comme ayant une perméabilité de 2 pour le calcul du flux total. Nous avons maintenant le privilège de pouvoir opérer un choix dans la réalisation d'une densité uniforme du flux dans le toroïde, qui conduise à un toroïde ayant une section droite trapézoïdale. Les couches d'air et de fer seront alternantes, les pièces de fer ayant la forme de coins trapézoïdes, tandis que les coupures d'air seraient des trapézoïdes de largeur uniforme.

c. On peut enfin utiliser un toroïde de section rectangulaire, si le fer est disposé de telle façon que la densité du flux croisse proportionnellement au rayon. Ce résultat peut être obtenu en accroissant l'angle des coins, de telle sorte que les coupures d'air deviennent plus étroites dans la proportion où r croît.

Dans une application numérique de ces considérations théoriques, l'auteur montre que, dans le cas d'une lentille f:5, destinée à des protons de 108 eV, ayant une épaisseur de 50 cm à la périphérie, et à demiremplie avec du fer, le flux magnétique requis serait de 2800 gauss, ce qui semble entrer dans le domaine de ce qui est pratiquement réalisable.

Pour la plupart des buts, on sera sans doute conduit

à la construction de lentilles d'assez grandes dimensions. L'auteur suggère par exemple un rayon de 0,5 à 1 m pour le trou central, et un rayon de 3 m à la périphérie. La distance focale pourrait être comprise entre 5 et 50 m. L'aire, de la projection de la partie active de la lentille serait de l'ordre de 10 m². On pourrait ainsi concentrer une composante homogène sur un compteur à coïncidence de 20 cm² d'aire active. On voit tous les avantages du dispositif, auxquels il faut encore ajouter l'aberration chromatique, qui en font aussi une sorte de spectromètre.

La puissance requise pour produire un flux magnétique uniforme de 2800 gauss dans un toroïde de 3 m de rayon extérieur et de trou central de 1 m de rayon, le toroïde étant à 'demi rempli de fer, et l'enroulement comportant une seule couche de fil de cuivre, serait de 970 kW. Si le toroïde était complètement rempli de fer, la puissance requise serait inférieure à 1 kW.

Il v a lieu d'indiquer que la précédente discussion se limitait aux particules qui viennent à la lentille parallèlement à son axe. D'où la nécessité de pouvoir éliminer la détection des particules venant d'autres directions. On peut y réussir de différentes façons : 10 on peut installer des systèmes de compteurs à coıncidence qui ne comptent que les particules traversant l'ouverture de la lentille, conjuguées avec des compteurs de garde à anticoïncidence destinés à éliminer les comptages dus aux gerbes. On peut disposer les compteurs de façon à obtenir un effet de collimation. Des expériences dans lesquelles on utiliserait des absorbeurs entre les compteurs apporteraient une aide dans la détermination des masses des particules; 2º une seconde méthode de collimation qui pourrait être réalisable consisterait à utiliser un puits de mine assez profond dans lequel on installerait le télescope. On pourrait même, avec un puits assez profond, installer deux lentilles télescope à la suite l'une de l'autre. La lentille supérieure pourrait être utilisée pour étudier les particules chargées, et aussi comme filtre pour éliminer les particules chargées hors de l'ouverture de la lentille inférieure, avec un absorbeur au-dessus de celle-ci, ce dernier ensemble permettant l'étude des composantes non chargées. — L. Brüninghaus.

La décroissance des mésons négatifs dans la matière; Fermi E., Teller E. et Weisskopf V. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 314-315). — Dans une récente expérience, Conversi, Pancini et Piccioni ont observé le comportement des mésons des deux signes stoppés dans le fer ou le graphite. Dans le fer, seuls les mésons positifs donnent lieu à des électrons de désintégration, ce qui peut se comprendre, puisque les mésons négatifs ralentis peuvent approcher les noyaux et disparaître par interactions nucléaires. Dans le graphite, au contraire, on observe que les électrons de désintégration différée sont à peu près également abondants pour les mésons des deux signes. Ce dernier fait est en net désaccord avec les expectatives courantes, et il semble indiquer que l'interaction des mésons avec les nucléons selon les schémas conventionnels, est considérablement plus faible qu'on ne le suppose d'ordinaire. La disparition d'un méson négatif peut relever du mécanisme suivant : le méson

s'approche du noyau, puis il est capturé par lui en raison d'une interaction particulière aux petites distances.

Le ralentissement des mésons jusqu'à une énergie d'environ 2000 eV se produit en conformité avec la théorie conventionnelle. Dans l'estimation de la perte d'énergie (pour les énergies faibles), les auteurs considèrent l'échange d'énergie avec les électrons et avec la radiation.

Ils regardent les électrons comme un gaz dégénéré, avec une vitesse maxima  $v_0$ , et supposent que la vitesse V du méson est petite par rapport à  $v_0$ . Alors la perte d'énergie avec les électrons est par unité de temps de l'ordre de  $\frac{e^i m^2 T}{h^3 u}$ , où m et  $\eta$  sont

les masses des électrons et des mésons, respectivement, et T l'énergie cinétique du méson. Cette formule permet des pertes d'énergie même quand l'énergie totale est négative (méson lié à un atome), et reste valable tant que le méson se meut à l'extérieur de l'orbite K. A de plus petites distances, la formule sera quelque peu modifiée, et aux plus faibles énergies, la perte par rayonnement prédominera. Dans la plupart des solides, le méson atteint son orbite la plus basse autour du noyau en pas plus de  $10^{-12}$  s. Après avoir atteint cette orbite, le méson peut être trouvé dans le noyau avec la probabilité de  $1/1000^{\circ}$  dans le cas du carbone et de  $1/10^{\circ}$  dans le cas du fer.

Selon les théories conventionnelles, on sera conduit à supposer que la capture procède maintenant selon l'un des schémas suivants :

$$P + \mu^- \rightarrow N + h\nu, \tag{1}$$

$$X + \mu^{-} \rightarrow N + Y, \qquad (2)$$

où P est le proton, N le neutron,  $\mu$  la masse du méson,  $h\nu$  un quantum de lumière, X et Y les noyaux initial et final. Le premier calcul de ces phénomènes est dû, dans un cas particulier, à Kobayasi et Okayama, et à Sakata et Tanikawa. Les résultats dépendent dans une certaine mesure du spin du méson et de la forme de l'interaction supposée. Par exemple, dans le cas de mésons pseudo-scalaires, avec une énergie d'interaction donnée par

$$\sum_{i} \left(\frac{h}{\mu c}\right) (4\pi)^{\frac{1}{2}} g \tau_{i} \int (\psi^{\star} \circ \psi) \operatorname{grad} \Phi_{i}$$

(οù ψ est la fonction d'onde des nucléons, φ, celle des mésons, τ leur masse, γ l'opérateur spin isotopique et i se réfère à la charge), on obtient pour la durée de capture par le mécanisme (1) pour un méson déjà parvenu à son orbite la plus basse, 10<sup>-18</sup> et 10<sup>-20</sup> s dans le carbone et le fer, respectivement. Le mécanisme (2) peut conduire à des durées de vie dix fois plus courtes. Ceci est négligeable vis-à-vis de la vie d'un méson négatif, savoir 2.10<sup>-6</sup> s environ.

Or, le résultat expérimental de Auger, Maze et Robley conduit à la conclusion que la durée de capture à partir de l'orbite la plus basse du carbone n'est pas inférieure à la durée de décroissance naturelle, soit environ 10-6 s. Le désaccord porte donc sur l'énorme facteur 1012. Un changement dans le

spin du méson ou dans la forme d'interaction peut réduire ce facteur à 1010, nombre encore considérable.

En conséquence, si les résultats expérimentaux sont corrects, un changement radical dans nos conceptions sur la forme des interactions du méson se montrera nécessaire. Il en est de même concernant la production de mésons isolés par des sources artificielles. En fait, la création d'un méson par les rayons X ou par des protons rapides est l'inverse des réactions (1) et (2). Si l'interaction selon ces deux réactions est beaucoup plus faible qu'on ne le prévoyait, on peut arriver à la même conclusion pour le phénomène inverse. Ainsi, il est permis de mettre en doute la question de savoir si l'on peut produire un grand nombre de mésons artificiels avec des énergies de bombardement ne dépassant que peu le seuil relatif à la production de mésons isolés. Les prévisions concernant la création de paires de mésons par radiation électromagnétique ne sont naturellement pas affectées par ces arguments.

L. Brüninghaus.

L'extension latérale des gerbes d'Auger; Skobeltzyn D. V., Zatsepin G. T. et Miller V. V. (Phys. Rev., 1947, 71, 315-317). — A la suite de nombreuses recherches théoriques sur les grandes gerbes découvertes par Auger et ses collaborateurs en 1939, la conclusion semblait s'imposer que ces gerbes étaient du type usuel en cascade, mais d'énergie extrêmement élevée. En particulier, la courbe d'Auger  $C_2 = f(D)$  semble au total être en bon accord avec la nature en cascade de ces gerbes, et en accord avec la nature en cascade de la théorie des cascades. Pourtant le point situé à D=300 m semble quelque peu rompre cette harmonie.

Il se peut du reste que la méthode d'Auger ne soit pas à même de fournir des résultats dignes de confiance pour des distances beaucoup plus grandes. C'est pourquoi les auteurs de la présente note ont utilisé une autre méthode d'observation dont voici le principe. Soient quatre bancs de compteurs de Geiger-Muller, que nous numéroterons 1, 2, 3, 4 et trois circuits numérotés I, II, III. Les compteurs sont divisés en deux groupes : 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part. Dans chaque groupe, la distance entre les axes des compteurs est de 1,50 m. Les groupes«1, 2 et 3, 4 sont séparés par la distance D.

Les circuits I et II enregistrent les doubles coïncidences (1, 2) et (3, 4) respectivement. Enfin le circuit III enregistre les coïncidences de I et II, donc en définitive les quadruples coïncidences (1, 2, 3, 4).

L'aire effective de chaque compteur est de 1840 cm². Les appareils sont placés dans des cabines de contreplaqué léger. Auger enregistrait le passage simultané de deux particules, tandis que les auteurs enregistrent, on le voit, deux paires simultanées de particules. Ceci diminue considérablement le nombre des coïncidences fortuites, et d'autre part, la grande aire effective des compteurs permet d'obtenir des vitesses de comptage beaucoup plus grandes. Pour un temps de résolution du circuit III d'environ  $4.10^{-6}$  s, le nombre de coïncidences fortuites à 300 m est inférieur à 0.7 pour 100 du nombre de coïncidences vraies; à D = 600 m, la vitesse de comptage des gerbes est

de 0,6:h, tandis que la vitesse de comptage des coïncidences fortuites est de 0,03:h.

Les résultats des mesures fournissent des preuves dignes de confiance en faveur de l'existence de coı̈ncidences quadruples à D=600 m et du fait que ces coı̈ncidences peuvent être observées même à D=1000 m. La méthode se prête du reste à des observations pour des distances encore plus grandes.

Le rayon moyen des gerbes d'Auger calculé dans plusieurs mémoires semblait être d'environ 100 m. L'existence de coïncidences quadruples à 600 m contredit nettement ces calculs.

D'une façon générale, les désaccords constatés conduisent à soulever la question de l'exactitude des conceptions usuelles concernant la production des gerbes d'Auger.

Si par exemple les électrons producteurs de gerbes sont eux-mêmes produits dans l'atmosphère de la terre en conséquence d'un mécanisme jusqu'à présent inconnu, il se peut très bien que tout à fait à l'origine de la gerbe plusieurs particules (électrons ou photons) d'une extrême énergie soient créées simultanément dans l'atmosphère, leurs axes divergeant à un tel degré qu'ils puissent se trouver à des distances considérables (de l'ordre de plusieurs centaines de mètres) les uns des autres après traversée de l'atmosphère, même si l'angle initial de divergence est de l'ordre de 1°. Les coïncidences à de grandes distances pourraient alors être causées par des gerbes différentes, mais en corrélation. Les auteurs se proposent de vérifier ce point de vue. — L. Brüninghaus.

Gerbes explosives de rayons cosmiques dans une chambre non blindée et sous un inch de plomb, à différentes altitudes; Bridge H. et Rossi B. (Phys. Rev., 1947, 71, 379-380). — Les auteurs concluent de leurs expériences sur les gerbes explosives à diverses altitudes que la radiation productrice d'étoiles et la composante électron-photon sont l'une et l'autre en équilibre avec une radiation parente commune. Il se pourrait que celle-ci ait pour origine la désintégration de mésons à vie courte. L. Brüninghaus.

Décroissance des mésons stoppés dans les matériaux légers; Sigurgeirsson T. et Yama-kawa A. (Phys. Rev., 1947, 71, 319-320). — Les résultats préliminaires obtenus au cours de ces expériences semblent indiquer qu'il y a plus d'électrons de décroissance émis pour chaque méson stoppé si le méson est arrêté dans une substance de faibles numéro atomique, que s'il l'est dans l'aluminium ou autre corps de numéro atomique plus grand.

Les résultats de ce travail confirment d'une façon générale les observations de Conversi, Pancini et Piccioni, en vertu desquelles les mésons négatifs absorbés dans le carbone émettant des électrons de décroissance, tandis qu'il n'en émettent pas s'ils sont absorbés dans le fer. L'absence d'électrons de décroissance s'explique aisément en supposant que les mésons négatifs sont absorbés par les noyaux.

Les auteurs concluent que la probabilité de capture des mésons croît graduellement lorsque le numéro atomique croît, mais que sa valeur absolue est en complet désaccord avec la théorie des forces nucléaires exercées sur le méson. — L. Brüninghaus.

Une expérience sous la roche jusqu'à une profondeur équivalent à 575 m d'eau sur les composantes dures et molles des rayons cosmiques; Ballario C., Della Corte M. et Prosperi M. (Ricerca Sc., 1941, 12, 162). — Les auteurs ont exécuté des mesures de rayons cosmiques, sous la roche pour une profondeur comprise entre 15 et 575 m d'eau, avec un télescope de trois groupes de deux compteurs disposés en parallèles avec et sans un Pb de 8,5 cm interposé entre les mêmes compteurs. Avec cette disposition on enregistre, sans plomb le nombre total de corpuscules et avec Pb le nombre de corpuscules pénétrants. En adoptant une autre disposition des compteurs le Pb étant interposé entre le deuxième et le troisième couple et les compteurs du deuxième couple étant éloignés de façon symétrique, l'ensemble des trois couples permet de mesurer le nombre de corpuscules durs accompagnés d'une autre sorte de corpuscules (radiation cohérente).

Les auteurs ont déterminé les courbes des rapports : (I), nombre des corpuscules total-nombre de corpuscules pénétrants; et (II), nombre de corpuscules cohérents-nombre de corpuscules durs en fonction des épaisseurs équivalentes d'eau. Ces courbes ont une allure semblable.

A un coefficient d'absorption constant correspond dans la courbe (II) une génération constante de corpuscules secondaires et dans la même région de la courbe(I) une notable augmentation du nombre des secondaires.

Cela semble confirmer l'hypothèse de l'existence d'une composante non ionisante apte à créer des secondaires ionisants. — J. L. Saconney.

Nature de la composante électronique de la radiation cosmique à 120 et à 2200 m au-dessus du niveau de la mer; Cocconi G. et Vanna T. (Ricerca Sc., 1941, 12, 144). — Les auteurs ont monté deux séries d'expériences à Milan (120 m) et à Passo Sella (2200 m) pour étudier la variation du rapport entre la radiation électronique et la radiation mésotronique avec l'angle zénithal  $\theta$ . Les compteurs étaient disposés en quatre couples à télescope en coı̈ncidence quadruple, mobiles, de façon à pouvoir faire varier l'angle  $\theta$  de 0 à 75°.

Pour les mesures de coı̈ncidence, on distingue les coı̈ncidences des essaims latéraux des coı̈ncidences fortuites en déplaçant symétriquement hors de l'alignement deux compteurs d'un couple; on peut ainsi mesurer les vraies coı̈ncidences.

Le rapport  $\frac{E}{M}$  est obtenu simplement en divisant la différence entre les coïncidences enregistrées avec un plomb nul et celles avec un plomb de 10 cm entre les couples de compteurs par le nombre de coïncidences avec 10 cm de plomb.

Si l'on considère les mesures faites à Milan et en admettant que la diffusion ne change pas les résultats et en admettant également que la composante D, ainsi que la composante électronique d'interaction I

ne varient pas avec l'inclinaison  $\theta$ , la diminution du rapport  $\frac{E}{M}$  avec l'inclinaison  $\theta$ , serait due, suivant les auteurs, à l'absorption de la composante R, résidu de la composante électronique primaire.

Des mesures faites au-dessus du niveau de la mer, il résulte que la composante électronique sous 5 m d'eau est réduite à la seule composante d'interaction I et peut être évaluée à 5 pour 100 de M comme pour une inclinaison de 49° pour laquelle  $\frac{E}{M} = 0,13$  d'où  $\frac{D}{M} = 0,08$ .

On a trouvé pour  $\theta = 0$ ,  $\frac{E}{M} = 0.195$ , valeur généralement admise; on a  $\frac{R}{M} = 0.195 - 0.13 = 0.065$ .

On en déduit que dans les plus basses couches atmosphériques se trouve un résidu primaire d'intensité environ égale à la composante de désintégration.

Les mêmes calculs faits pour les mesures à Passo Sella montrent l'augmentation de la composante D avec l'altitude. — J. L. SACONNEY.

Production par les mésons de la radiation secondaire électronique; Bernardini G., Pancini E., Santangelo M. et Scrocco E. (Ricerca Sc., 941, 12, 321). — Dans le but d'étudier l'interaction des mésons sur la matière, les auteurs ont effectué une série de mesures sur les rayons cosmiques, sous 10 m d' « équivalent eau » et sous 75 m dans une galerie près de Tivoli et, à titre de contrôle, également à l'air libre.

Les mesures du rapport de la composante électronique à la composante mésonique ont été effectuées suivant le moyen habituel de la courbe d'absorption, ainsi que des mesures. — J. L. Saconney.

Détermination de la vie moyenne du méson; Cocconi G. (Ricerca Sc., 1941, 12, 421). — L'auteur a effectué de nouvelles mesures de la vie moyenne  $\tau$  du méson avec la méthode du télescope de compteurs inclinés.

Le télescope comporte quatre couples de compteurs en coïncidence, avec, interposés entre les compteurs, des écrans de Pb; les compteurs peuvent subir plusieurs inclinaisons.

La différence entre les écrans sous deux orientations différentes étant telle que le pouvoir de ralentissement du Pb et celui de l'air soient les mêmes. La différence des fréquences doit être attribuée à la désintégration du méson dans l'air et dépend donc de sa vie moyenne  $\tau$ .

Si l'on porte en abscisses les valeurs de τ de o à 10-6 s et en ordonnées les valeurs des rapports entre les probabilités calculées qu'a le méson d'atteindre le niveau de la mer sous deux inclinaisons différentes et d'autre part, si l'on construit la bande horizontale des valeurs expérimentales du rapport en question, en tenant compte des erreurs statistiques, on obtient les variations de τ; on obtient pour τ une valeur comprise entre 3 et 4 μs. — J. L. SACONNEY.

Rapport entre la fraction molle et la fraction dure de la radiation cosmique au niveau de la mer; Patane S. (Ricerca Sc., 1941, 12, 426). — L'auteur a effectué les mesures du rapport  $\frac{M}{D}$  pour différentes valeurs de la pression atmosphérique.

Le dispositif expérimental était constitué d'un télescope vertical de quatre compteurs dont les deux

inférieurs sont en parallèle.

Les coı̈ncidences triples étant déterminées on a tracé la courbe d'absorption à vide et sous une couche de matière de 160 g: cm², la pression atmosphérique variant de 750 à 755 et de 760 à 765. On trouve à vide et avec la couche de matière en question une variation identique du rapport  $\frac{M}{D}$  d'environ 17 pour 100 pour les deux conditions de pression.

Le coefficient barométrique a été évalué à — 3,52 pour 100 : cm Hg pour la radiation totale et pour la composante dure — 2,7 pour 100, ce qui est en accord avec les autres expérimentateurs.

J. L. SACONNEY.

Les charges électriques portées par les précipitations à diverses altitudes, et leurs relations avec les orages; Gunn R. (Phys. Rev., 1947, 71, 181-186). — L'auteur mesure, sur une forteresse volante convenablement agencée dans ce but, les charges électriques libres portées par les particules d'eau de précipitation à diverses altitudes jusqu'à 26 000 pieds. Il utilise pour cela une méthode d'induction qui évite de toucher aux particules étudiées. Il observe ainsi, entre 10 000 et 26 000 pieds, dans un faible front froid ne manifestant pas d'activité orageuse et dont le niveau de givrage est à 11 000 pieds, des particules portant des charges positives en moyenne égales à 0,033 U. É. S.; et entre le sol et 20 000 pieds, des particules à charges négatives égales en moyenne à 0,04 U. E. S. On ne trouve pas de charges positives au-dessous de 10 000 pieds; pas de cha ges négatives au-dessus de 10 000 pieds, La charge libre portée par un grand nombre de particules est si grande que le champ électrique à leur surface est une fraction appréciable du champ disruptif de l'air, ce qui montre que de puissantes causes d'électrisation existent dans l'atmosphère, même dans des conditions frontales assez calmes. Les mesures de champ électrique montrent que, dans les conditions usuelles, les charges des particules sont largement compensées dans leurs effets par des charges voisines de signe contraire, probablement portées par de fines gouttelettes. L'auteur montre que l'enlèvement soudain de ces charges neutralisantes, par exemple sous l'effet d'une ascendance rapide, peut produire immédiatement les champs électriques et potentiels du coup de foudre.

L. Bruninghaus.

Marées atmosphériques dans l'ionosphère. I. Marées solaires dans la région  $F_2$ ; Martyn D. F. (*Proc. roy. Soc.*, 1947, 189, 241). — On sait que la couche  $F_2$  ne se comporte pas comme une couche de Chapman. Pour interpréter ses variations l'auteur fait appel à des marées qui provoqueraient un phénomène de transport des ions, qui, combiné au champ magnétique terrestre, donnerait des

mouvements dans le sens vertical. On rappelle divers faits expérimentaux connus (présence d'un maximum d'altitude non seulement à midi, mais aussi à minuit. d'une variation semi-diurne dans l'ionisation), ainsi que les travaux de Schuster et Pekeris sur les mouvements dans la haute atmosphère et leurs relations avec le champ magnétique et le gradient de température. On étudie l'influence de tous ces facteurs sur la densité électronique. On montre que dans ces conditions les mesures du coefficient de recombinaison ne peuvent être valables. Si l'on suppose que la marée dans l'ionosphère est de sens contraire à la marée au sol, on peut expliquer les variations de la densité électronique et de l'altitude. On termine par une comparaison avec les couches E et F, qui sont moins sensibles à cet effet de marée, parce que les taux de production des ions et de recombinaison sont plus élevés et l'emportent sur l'effet de marée. Mme E. VASSY.

Les vues de Frenkel sur l'origine du magnétisme terrestre; SLICHTER L. B. et BULLARD E. C. (Nature, 1947, 160, 157). — Résumé de la théorie de Frenkel dans laquelle le magnétisme terrestre serait dû au champ créé par des courants électriques produits à l'intérieur du noyau métallique liquide par les courants de convection. La production de chaleur nécessaire pour entretenir un tel effet serait de : 10<sup>-7</sup> erg: cm³:s, bien inférieure à celle produite par la radioactivité des roches superficielles. Influence de la viscosité du noyau. — P. Olmer.

Présence d'effluves dirigées de bas en haut dans les décharges d'éclairs; Golde R. H. (Nature, 1947, 160, 395-396). — Résultats d'un calcul relatif à l'attraction électrostatique causée par un éclair. Hauteur à laquelle une effluve peut se détacher du sol et venir à la rencontre de celui-ci. Discussion d'une photographie montrant bien ce phénomène et permettant d'évaluer l'ordre de grandeur du courant transporté. — P. Olmer.

Localisation des courants produisant les variations magnétiques journalière, solaire et lunaire; MARTYN D. F. (Nature, 1947, **160**, 535-537). — Étude des marées de l'ionosphère, caractéristiques, hauteurs et époques pour les régions E, F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub>. Marées solaire et lunaire. — P. Olmer.

Vitesse de production des électrons dans l'ionosphère; Seaton S. L. (*Phys. Rev.*, 1947, 72, 712-714). — Méthodes de détermination de la vitesse de production des électrons dans l'ionosphère pendant 24 h. — CUENDET.

Pénétration différentielle et orages magnétiques; Eckersley T. L. (Terr. Magn. Atm. Elect., 1947, 52, 433). — L'auteur développe l'idée, conforme d'ailleurs à la théorie d'Alfven, de courants neutres de particules chargées séparées dans la haute atmosphère par leur pénétration différente suivant leur charge; les particules positives pénètrent jusqu'à la couche E, les électrons étant arrêtés dans la couche F. Le champ électrique qui en résulte, combiné au champ magnétique terrestre, donne aux particules une vitesse de dérive normale à ces deux champs et dirigée vers

l'Ouest quel que soit le signe de la particule. Cette vitesse peut être très grande 108 cm:s, de sorte que les charges de la couche F sont rapidement entraînées au loin, sans force de rappel puisque les charges des deux signes partent dans la même direction; il en résulte une diminution de la densité de la couche F. On explique ainsi les différentes observations iono-

sphériques faites au cours d'un orage magnétique à Huancayo.

On distingue ainsi deux sortes d'orages dont les phases sont très différentes suivant que le courant neutre de particules est lent ou rapide, les particules lentes subissant beaucoup moins la séparation des charges. — M<sup>me</sup> E. VASSY.

#### ASTROPHYSIQUE.

Météores, comètes et ionisation météorique; Lowell A. C. B. (Nature, 1947, 160, 76-78). — Compte rendu d'une réunion tenue à Manchèster sous les auspices de la Physical Society. Observations sur les météores, nombre, origine et orbites, chemins parcourus dans l'atmosphère, vitesses. Les comètes et leurs relations avec les météores. Causes et théorie de l'ionisation due aux météores, discussion des observations recueillies. — P. Olmer.

Évaporation de météores; Eckersley T. L. (Nature, 1947, 160, 91). — Critiques d'observations obtenues à l'aide du radar et supposées causées par des météores. Il semble qu'il s'agirait dans certains cas de nuages diffusants provenant de l'évaporation des petits météores au cours de leur chute.

P. OLMER.

Observations sur le »bruit de fond des microondes solaires au cours de l'éclipse partielle du 23 novembre 1946; Covington A. E. (Nature, 1947, 159, 405-406). — Les observations ont été réalisées dans la bande de 2800 Mc:s au moyen d'un réflecteur parabolique monté en héliographe, au foyer duquel se trouvait une antenne. Courbes donnant la réduction d'intensité du bruit solaire en fonction de la réduction en pour 100 de la surface du disque solaire. Caractéristiques et essai d'interprétation.

P. OLMER.

Ondes radio de 3,2 cm provenant du Soleil; Sander K. F. (Nature, 1947, 159, 506-507). — Mesures effectuées au cours de l'éclipse partielle du 2 juilet 1945. Les points expérimentaux donnant l'intensité de la radiation au cours du temps se placent entre la courbe donnant la variation de la circonférence solaire visible, et la courbe donnant la surface solaire non occultée. — P. Olmer.

Émission d'ondes radio par la galaxie et le Soleil; Shklovsky J. S. (Nature, 1947, 159, 752-753). — Corrections apportées à la théorie de Henyey et Keenan en tenant compte de l'absorption par suite de l'amortissement des oscillations des électrons dans le champ électromagnétique. Valeur de ce coefficient d'absorption. Cas de la galaxie et du Soleil. Autres considérations: les radiations de très grandes longueurs d'onde émises par le Soleil seraient dues aux vibrations propres du plasma de la couronne extérieure, ce qui explique leur coïncidence quasi parfaite avec les fréquences des vibrations propres données par la formule de Langmuir.

P. OLMER.

Éruption du limbe solaire et fading radiocorrélatif du 15 avril 1947; PIERCE E. T. (Nature, 1947, **160**, 59). — Un orage magnétique, observé les 17 et 18 avril a été précédé, le 15, d'un fading très important. Des observations faites au spectrohélioscope ont montré, sur le bord sud-ouest du disque solaire, deux protubérances, caractérisées surtout par les raies  $H_{\alpha}$  (6563 Å) et  $D_3$  (5876 Å) qui semblent être liées à ces phénomènes. — P. Olmer.

Temps relatifs d'arrivée des explosions de bruit solaire sur différentes fréquences; Payne-Scott R., Yabsley D. E. et Bolton J. G. (Nature, 1947, 160, 256-257). — Mesures effectuées sur 60, 100 et 200 Mc: s. Pour la plupart des explosions importantes qui se retrouvent sur les trois enregistrements, les délais peuvent varier dans d'assez fortes proportions, allant de quelques secondes à plusieurs minutes. Explications proposées s'appuyant sur le mécanisme des éruptions solaires et l'hypothèse de Martin qu'une radiation de fréquence donnée ne prend naissance que dans le niveau où la densité coronale réduit l'indice de réfraction à zéro. — P. Olmer.

Un phénomène solaire de courte vie et à grande latitude; Thackeray A. D. (Nature, 1947, 160, 439-440). — Observation d'un phénomène localisé à  $61^{\circ}$  de latitude Sud à la surface du soleil, c'est-à-dire bien en dehors de la zone des taches et caractérisé par une absorption intense de la radiation  $H\alpha$ . Ce phénomène a duré une quinzaine de minutes. Corrélations avec les parasites radio d'origine solaire enregistrés ce jour là. — P. Olmer.

Relations entre l'intensité de la radiation solaire de 175 Mc:s et celle de 80 Mc:s; Ryle M. et Vonberg D. D. (Nature, 1947, 160, 157-159). — Les courbes donnant l'intensité de ces deux radiations sont caractérisées par des augmentations brutales, de courte durée et n'ayant aucune corrélation entre elles. Au contraire des augmentations de plus grande durée (quelques minutes) se retrouvent sur les deux courbes. D'autre part, les courbes donnant le rapport  $T_{80}$ :  $T_{175}$  des températures équivalentes des deux sources montrent une certaine périodicité. P. Olmer.

Relations entre les radiations solaires de 200 Mc: set les taches du Soleil; Mc Cready L. L., Pawsey J. L. et Payne Scott R. (*Proc. roy. Soc.* 1947, 190, 357-375). — Cet article présente une étude expérimentale effectuée sur les radiations solaires de fréquence de 200 Mc: s. Ces radiations ont des caractéristiques semblables à celles des radiations thermiques provenant de la photosphère mais quelquefois leur intensité est considérablement plus grande, il arrive même qu'elle soit multipliée par 104.

La variation quotidienne étudiée sur une période de 6 mois confirme qu'il y a corrélation avec les taches du soleil. L'intensité de cette radiation est sujette à de rapides fluctuations; de brusques accroissements d'une durée variant d'une fraction de seconde à une minute sont caractéristiques de ce phénomène. Ces rapides variations peuvent être enregistrées de façon tout à fait identique par des observatoires très éloignés l'un de l'autre ce qui permet de conclure que la plupart d'entre elles sont dues à des causes extraterrestres et probablement solaires.

Des observations directionnelles, basées sur des phénomènes d'interférence au lever du soleil sur la mer indiquent que ces radiations ont leur origine, non pas sur toute la surface du disque solaire, mais dans de petites surfaces situées au voisinage immédiat

des groupes de taches solaires.

La valeur de l'intensité reçue est parfois tellement considérable que l'on ne peut expliquer ce phénomène par la radiation thermique. Il doit exister un autre mécanisme de production de ces radiations. Les auteurs pensent qu'il peut s'agir de radiations provenant de grosses décharges électriques.

J. L. SACONNÉY.

Emploi de l'oscillographe à rayons cathodiques pour l'étude du spectre solaire dans le proche infrarouge; Momin A. U. (Nature, 1947, 160, 130-131). Cf. 9, 62 D.

Observations spectroscopiques de la Nova Coronæ Borealis effectuées à l'Observatoire d'Arcetri; Colacevich A. (Ricerca Sc., 1946, 16, 1111-1113). — Dans cette note l'auteur donne un compte rendu des observations faites à Arcetri sur la Nova Coronæ Borealis.

Le spectre de la Nova n'a pas changé sensiblement au cours des séries d'observations, il se présente comme un spectre d'émission superposé à un spectre continu intense. Le spectre d'émission est composé principalement des raies de la série de Balmer, de la raie 4686 Å de l'He II, d'une forte bande 4640 Å et d'une faible raie 5876 Å de l'He I. On trouve en outre de nombreuses autres bandes ou raies de plus faible intensité. Une raie d'absorption correspond à l'hydrogène; il n'y a pas de raie d'absorption pour Hy, peut être pour H<sub>v</sub> et H<sub>d</sub>, mais sûrement pour H<sub>e</sub>, H<sub>\phi</sub> et Hn. Ces raies sont déplacées vers le violet d'une quantité indiquant une vitesse d'avancement de 1000 km: s pour les deux premières et 400 pour les trois dernières.

L'unique raie d'absorption bien définie est la 4020 Å et doit correspondre à la 4026 Å en émission, ce qui indique une vitesse de 450 km:s.

Le spectre continu est analogue à celui d'Alcyon et de Maja dans les Pléiades. — J. L. SACONNEY.

Le champ magnétique de la Lune; Chapman S. (Nature, 1947, 160, 395). — D'après la formule de Blackett relative au champ magnétique créé par les masses en rotation, la lune devrait présenter un champ magnétique dont on calcule la valeur et les variations sur la surface lunaire. Possibilités prochaines de le mesurer par des fusées interplanétaires.

P. OLMER.

#### IX. - HISTORIQUE. ENSEIGNEMENT. LABORATOIRES.

Le tricentenaire de Denis Papin; Dickinson H. W. (Nature, 1947, 160, 422-423). — Biographie et travaux de Denis Papin. — P. Olmer.

Fissures en spirales dans des tubes de verre; CLACK B. N. et HARRIS N. L. (Nature, 1947, 159, 541). — Observations de ce phénomène dans des tubes de verre ordinaire, à parois minces, et revêtus intérieurement d'une mince couche d'un verre spécial. P. Olmer.

Les universités britanniques et les thèses « secrètes »; KEYSTONE J. E. (Nature, 1947, 159, 24-25). — Il faut modifier le statut de la plupart des universités pour leur permettre d'attribuer à certaines recherches qui doivent rester secrètes et non publiées pour des motifs de Défense nationale, les mêmes distinctions et les mêmes prérogations qu'aux thèses ordinaires. Réponse de H. Robinson qui insiste sur la complexité du problème et montre les abus qui ne manqueraient pas de se produire. P. Olmer.

G. B. Airy et la découverte de Neptune; Jones H. S. (Nature, 1946, 158, 829-831). — Réponse à un article de W. M. Smart qui accusait Airy d'avoir retardé la publication des recherches d'Adams sur Neptune, recherches antérieures à celles de Le Verrier. La faute n'en est pas imputable à Airy, mais à Adams lui-même. Réponse de W. M. Smart. — P. Olmer.

Nitroglycérine et coton-poudre: un double centenaire; Weir J. (Nature, 1946, 158, 83-85). — Historique de la découverte de ces deux produits. Travaux de Nobel sur la nitroglycérine, de Schönbein sur le coton-poudre. Produits dérivés, applications en temps de paix. — P. Olmer.

Tricentenaire de John Flamsteed (1646-1719); Jones H. S. (*Nature*, 1946, 158, 290-292). — Biographie de cet astronome qui fut un des premiers à faire paraître un catalogue du Ciel. — P. Olmer.

Méthode électronique de détection des mouvements des scarabées dans le sol; Tomes G. A. R. et Brian M. V. (Nature, 1946, 158, 551). — On dépose quelques µg de sulfate de radium entre les élytres de l'insecte en les y fixant par un adhésif. La position de ce dernier dans le champ est ensuite détectée au moyen d'un compteur Geiger-Müller directement couplé à un haut-parleur. — P. Olmer.

Défense contre la bombe atomique; PEIERLS R. E. (Nature, 1946, 158, 379). — Critique des conclusions de D. G. Christopherson quant à une défense possible contre la bombe atomique. Les abris sont illusoires au centre de l'explosion, la dispersion des grandes agglomérations semble un travail impossible et le prix de revient de la bombe ira certainement en

décroissant, tandis que son efficacité augmentera.
P. Olmer.

Un instrument pour déterminer la pression partielle d'oxygène dans un gaz; Pauling L., Wood R. E. et Sturdivant J. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 795-798). — L'instrument est basé sur le fait que la susceptibilité magnétique de l'oxygène est beaucoup plus grande que celles de tous les autres gaz communs. Il est constitué de deux petites sphères creuses de verre portées par un balancier fixé à une fibre de torsion en quartz (poids total 3 mg); le balancier est placé dans un champ magnétique

fortement hétérogène. L'instrument peut être gradué directement en pressions partielles d'oxygène. M. BASSIÈRE.

Physique des basses températures en Amérique du Nord; Allen J. F. (Nature, 1947, 160, 736-737). — Quelques détails sur les laboratoires américains spécialisés dans l'étude des basses températures. Nouveau type de liquéfacteur à hélium. Séparation et propriétés de l'isotope <sup>3</sup>He. Étude de la supraconductivité. Propriétés rectifiantes du carbure de niobium au voisinage de 15° K. — P. Olmer.

#### X. - REVUE DES LIVRES.

**Dissociation. Énergies**; GAYDON A. G. (1 vol. 14 × 25 cm, 239 p. Chapman and Hall Ltd, Londres, 1947, 25 s.). — Après un rappel succinct des théories relatives aux spectres atomiques et moléculaires, l'auteur envisage le problème de la détermination des énergies de dissociation des molécules diatomiques.

Je me souviens de mon embarras, il y a une quinzaine d'années, ayant eu à résoudre pareil problème à la suite de la découverte dans l'atmosphère d'un nouveau système de bandes. Le livre de A. G. Gaydon m'aurait alors rendu un grand service. Mais il en rendra de bien plus grands aujourd'hui où la thermochimie ne peut plus se passer des énergies de dissociation et s'est mise à utiliser couramment les techniques et les théories de la spectroscopie moléculaire.

Voici une idée du contenu de l'ouvrage : après les courbes d'énergie potentielle, l'examen des corrélations entre les états atomiques et moléculaires, les limites de convergence et la photodissociation, l'emploi de la méthode de Birge-Sponer, et la prédissociation (découverte par Victor Henri dont je me rappelle avec émotion les belles conférences d'initiation), l'auteur ne néglige pas de parler des autres méthodes : méthodes thermiques et par bombardement électronique.

Puis viennent les résultats relatifs à un certain nombre de molécules diatomiques choisies parmi celles qui ont été les mieux étudiées et l'ouvrage se termine par des tables et des références qui contribuent à en faire un excellent instrument de travail.

E. VASSY.

Théorie et pratique de la piézoélectricité; PALMANS Ed. (1 vol. 14 × 20 cm, 161 p. Eyrolles, Paris, 1947). — Comme le dit justement l'auteur dans sa préface, un petit livre de ce genre répondait à un besoin, car il est vrai qu'il n'existait aucun livre en langue française traitant de la théorie et des applications de la piézoélectricité dans leur ensemble.

Mais lorsqu'on examine ce livre, on est obligé de constater que l'exposé théorique de la piézoélectricité qu'il contient est fort peu clair. Ce manque de clarté est d'autant moins pardonnable que l'exposé dès lois de la piézoélectricité a été fait de façon particulièrement lumineuse par P. et J. Curie dans leurs travaux originaux.

L'auteur a fait par contre un effort intéressant

pour exposer complètement et simplement les notions de symétrie cristalline.

De même l'exposé sur la résonance d'une lame piézoélectrique est assez complet, l'auteur ayant fait comme il le devait une place importante à la question des stabilisateurs de fréquence à lame de quartz, on doit signaler également que dans ce chapitre il discute la possibilité d'utilisation du sel de Seignette et de la tourmaline pour la stabilisation des fréquences.

Dans le troisième chapitre on traite de l'explication théorique de l'effet piézoélectrique à la lumière de la constitution des atomes; malheureusement dans ce chapitre l'auteur n'arrive pas non plus à être clair; il dit trop de choses ou trop peu.

Si l'auteur voulait se limiter à des indications techniques sans prétentions théoriques, alors ce chapitre n'avait pas sa place; si au contraire il voulait faire un exposé théorique sérieux et documenté, alors c'est nettement insuffisant et le lecteur n'a même pas la ressource de se reporter aux auteurs des théories car la bibliographie de cette très importante question est pratiquement inexistante.

Dans la deuxième partie du livre intitulé la piézoélectricité dans la technique, l'auteur traite d'abord de ce qu'il appelle, de façon d'ailleurs très impropre, les applications de l'effet piézoélectrique statique, bien qu'il s'agisse des transformateurs électroacoustiques dynamiques (microphones, haut-parleurs et pick-up à cristaux).

Mais l'auteur apparemment trop spécialisé dans ce genre de technique, lui a fait une place qui semble exagérée.

Par contre, il fait une place vraiment petite à certaines autres applications de la piézoélectricité qui ont aussi leur importance, comme la mesure des pressions et effort variable de toutes natures, la réalisation d'accélérographes, vibrographes, piézographes, etc.

Cette question est traitée sans donner aucune référence bibliographique ni citer aucun nom d'auteur autre que Curie.

Après avoir développé un chapitre théorique sur l'utilisation de la résonance d'une lame de quartz dans les circuits électriques, on traite de la réalisation pratique des stabilisateurs de fréquence.

On doit remarquer d'ailleurs à ce propos que l'auteur fait dans son livre une place presque exclusive aux réalisations techniques d'origine allemande et à le lire on retire la fausse impression que presque rien n'a été fait en France en ce qui concerne le plus grand nombre d'application de la piézoélectricité.

C'est à ce point que l'auteur cite, avec une figure tirée d'un article paru au Journal de Physique de MM. Lucas et Biquard, la possibilité d'utilisation des ondes ultra sonores comme réseau optique, sans même donner le nom des auteurs.

Cette impression de boycottage des travaux français sur la piézoélectricité se confirme d'ailleurs lorsque l'on examine la bibliographie donnée à la fin de l'ouvrage où on ne trouve guère que des références d'origine allemande ou américaine.

A. LANGEVIN.

Les radiations; FABRY Ch. (1 vol. 16 × 11 cm, 220 p. A. Colin, Paris, 1946). — Dans la collection où avaient déjà paru ses Éléments d'électricité, ses Éléments de thermodynamique et sa Propagation de la chaleur, Charles Fabry à complété la série en nous laissant un volume sur « les radiations ». Il serait ridicule de paraître découvrir l'extraordinaire talent d'exposition du maître disparu-: bornons-nous à nous féliciter d'avoir de lui un exposé de cette nature sur son sujet de prédilection, celui auquel il a consacré la plus grande partie de sa carrière scientifique : les radiations que l'on pourrait appeler du « genre » lumineux, infrarouge, visible et ultraviolet. Après une introduction sur le domaine et les caractères généraux de ces radiations, il consacre un chapitre aux appareils récepteurs (œil, substances fluorescentes, plaque photographique, récepteurs photoélectriques), un aux propriétés des corps relatives aux radiations, trois (le cœur de l'ouvrage) aux sources de radiations, aux appareils et méthodes pour les séparer, et aux mesures relatives aux radiations, et les deux derniers aux radiations dans la nature et aux applications des radiations. Une bibliographie sommaire termine le volume. — J. Langevin.

Les mystères de l'électricité ou l'activité des électrons; DAUNT J. G. (1 vol. 19 × 12 cm, 117 p. Eyrolles, Paris, 1947). — La science excite à juste titre la curiosité du grand public, et les collections de vulgarisation abondent : la maison d'édition Eyrolles en commence une avec la traduction d'un petit livre anglais où l'électricité est exposée à partir des propriétés des électrons sans « effrayant » arsenal de termes techniques incompréhensibles (l'auteur considère comme tel le mot « watt ») et sans « une orgie de symboles mathématiques », c'est-à-dire, d'après la préface, en supposant que le lecteur ignore même la loi d'Ohm. Ce livre n'est donc pas destiné aux physiciens, mais ceux-ci ne peuvent se désintéresser de la façon dont on présente leur science au grand public. Les savants anglais le font souvent fort bien. M. Daunt, Maître de Conférence de physique à Oxford, qui n'est pas dénué d'imagination (il compare successivement les électrons à des boxeurs sur un ring, à des promeneurs égarés en forêt, à des cailloux tombant dans une mare, à des avions qui laissent une traînée dans le ciel et les fait dessiner comme des sortes de tétards à queue ondulante) s'en tire sans doute honorablement, mais il est assez difficile d'en juger à travers une traduction qui n'a probablement que d'assez lointains rapports avec le texte et s'exprime à coup sûr, dans une langue qui n'a elle, aucun rapport avec le français. (Électrifier pour électriser, « un des aspects des sciences est le fait de ce que... » et le reste à l'avenant.) Peut être seraitil plus indiqué si l'on veut lancer une collection d'ouvrages de ce niveau de les demander directement à des physiciens français. Ce qui n'empêcherait pas de traduire les livres anglais de qualité exceptionnelle en confiant ce travail à des traducteurs qui fassent convenablement leur métier. — J. Langevin.

Les mesures physiques; Pérard A. (1 vol. 17 × 11 cm, 136 p.

Poudres et explosifs; Muraour H. (1 vol.  $17 \times 11$  cm, 136 p.

La chaleur; Simonet R. (1 vol. 17  $\times$  11 cm, 128 p.

La cellule photoélectrique: Terrien J. 11 vol. 17 × 11 cm, 128 p. Collection « Oue sais-je », Presses Universitaire, Paris, 1947. — Les ouvrages de physique de la collection « Que sais-je » contiennent beaucoup de volumes excellents et quelques-uns moins bons. Il faut féliciter son directeur d'avoir, pour l'ensemble de ceux dont il s'agit ici, réussi à faire figurer le meilleur dans la proportion des trois quarts. Il ne pouvait, pour parler des mesures, trouver homme plus qualifié que M. Pérard, Directeur du Bureau international des Poids et Mesures. La lecture de son premier chapitre, sur les principes et méthodes générales, fruit d'une expérience peut être unique au monde dans ce domaine, doit être vivement recommandée, non seulement aux physiciens, mais plus encore, peut-être, à tous ceux qui, scientifiques ou techniciens, ont soit des mesures à faire, soit des données numérique à utiliser. Sur les étalons et les mesures de longueur, de masse, de temps, trois chapitres aussi clairs que denses constituent un document fondamental, que l'auteur a réussi à rendre d'une lecture attrayante. La seule critique que l'on puisse faire concerne le titre, qui ne correspond pas tout à fait au contenu, car les autres grandeurs physiques ont été un peu — quant à la place — sacrifiées aux trois premières, mais il n'était pas humainement possible de faire tenir plus de choses dans une centaine de petites pages.

On ne saurait, non plus, trop vanter le livre de M. Muraour sur les poudres et explosifs. On y trouvera sur la théorie des explosifs, les différents modes de leur décomposition de mécanisme de l'explosion et les phénomènes qui l'accompagnent, les caractéristiques des explosifs et leurs utilisations, un exposé des points de vue et des méthodes actuels dont l'extrême intérêt s'enrichit de celui des réflexions personnelles de l'auteur.

Bien que le sujet en soit moins vaste, le volume de M. Terrien sur la cellule photoélectrique peut figurer sans désavantage à côté de ceux dont nous venons de parler. Parfaitement documenté, bien composé, il donne sur les effets photoélectriques, la construction des cellules et des photopiles, leurs propriétés et leurs applications des renseignements précis et des idées claires.

Ces trois ouvrages à la fois accessibles et intéressants pour le public cultivé (il me semble qu'un bon bachelier (je pense peut être plus aux professeurs qu'aux chercheurs spécialistes) sont tous trois de la bonne,

de l'excellente vulgarisation.

On regrette de n'en pouvoir dire tout à fait autant du livre sur « la chaleur » de M. Simonet, qui aurait pu tirer meilleur parti d'un vaste et beau sujet, trop vaste peut être, et où l'auteur n'a pas sû choisir ni dégager les perspectives. D'où un livre décousu, mal équilibré, avec par endroits un luxe excessif de détails et de données particulières (températures des différentes parties du corps humain, températures de combustions et d'explosions par exemple), alors que l'étude générale des méthodes calorimétriques, qui est au cœur du sujet, et qu'il aurait été

peut les lire avec fruit) et précieux pour le physicien intéressant de traiter de façon moderne est expédiée en quelques lignes : le calorimètre, dit l'auteur, sans laisser même supposer qu'il en existe plusieurs sortes, est un « instrument bien classique ». Pourquoi vouloir parler de l'émission thermionique, des équilibres chimiques? Sujets passionnants, certes, mais ce sont, comme aurait dit Kipling, d'autres histoires, qui méritent un volume à elles seules. Pourquoi surtout faire un sort à un projet fantaisiste d'exploitation de la chaleur terrestre, à une théorie du soleil absolument saugrenue? Ge n'est plus de la vulgarisation scientifique : c'est du mauvais journalisme. Enfin, ne soyons pas trop difficiles : trois beaux ouvrages pour un contestable, le rendement est bon. J. LANGEVIN.

#### XI. - CHIMIE PHYSIQUE.

## STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ.

Radiations de l'uranium 239 et du neptunium 239; FEATHER N. (Nature, 1947, 160, 749). — Étude et caractéristiques des spectres  $\beta$  et  $\gamma$  de ces deux éléments. Énergie des différentes radiations mises en évidence, soit par analyse magnétique, soit par absorption. — P. Olmer.

Un nouvel isotope du tungstène; WILKINSON G. (Nature, 1947, 160, 864-865). — Par bombardement d'une feuille de tantale par des deutérons de 20 MeV, on obtient un isotope radioactif du tungstène, de vie moyenne 140 ± 2 jours, émettant des électrons des rayons X et des rayons γ. Étude du spectre du rayonnement émis par absorption dans l'aluminium, le glucinium et le plomb. Il s'agirait de l'isotope de masse 181, formé par une réaction (d, 2 n) dans le tantale. — P. OLMER.

Désintégration du méson et théorie des forces nucléaires; Leite Lopes J. (Nature, 1947, 160, 866-867). — Essai 'd'identification des deux types de mésons rencontrés expérimentalement avec les mésons vectoriels et pseudoscalaires de la théorie de Schwinger. Difficultés rencontrées. Théorie de Moller-Rosenfeld. — P. OLMER.

États isomères à courte vie de Se<sub>83</sub> et Ge<sub>77</sub>; ARNOLD J. R. et SUGARMAN N. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 703-712). — L'extraction du brome à partir des solutions de Se O3 irradiées aux neutrons, et de l'arsenic de solutions de Ge Sa irradiées, révèle la présence d'isotopes à courte vie de Se83 et Ge77, se transformant par émission de rayons \( \beta \) en Br<sub>93</sub> de 2,4 h de vie, et en As<sub>77</sub> de 40 h de vie, respectivement. Des mesures directes sur les radiations de Se à courte vie, par mesure de l'activité de Se irradié au travers d'absorbeurs en Al, donne une valeur de  $67 \pm 3$  s pour la vie moyenne, et une énergie  $\beta$ de 3,4 MeV. On observe aussi l'émission de rayons γ. Des observations identiques avec Ge irradié, donnent une vie moyenne de  $59 \pm 2s$ , et une énergie  $\beta$  de 2,8 MeV. Il est probable que le Se de 67 s soit génétiquement lié au Br<sub>83</sub> de 2,4 h, et que le Ge de 59 s soit identique au Ge77 à vie brève.

La présence de l'activité du Se83 de 67 s se transformant en B<sub>83</sub> de 2,4 h, et celle de Ge<sub>77</sub> de 59 s se transformant en As<sub>77</sub> de 40 h, résout la difficulté relevée dans les rendements indépendants élevés en Br<sub>83</sub> et As<sub>77</sub> pendant la fission.

On a trouvé également une activité pour Se de 17,5 s de demi-vie, qui apparaît par émission de rayons γ

de 150 keV. — R. JACOB.

L'identification chimique des radioisotopes du néodyme et de l'élément 61; MARINSKY J. A., GLENDENIN L. E. et CORYELL C. D. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2781-2785). — Les produits obtenus dans la fission sont séparés par adsorption sur une colonne de résine amberlite IR — 1, en utilisant des solutions tampons au citrate. L'ordre de séparation est l'inverse du nombre atomique, avec l'yttrium très près du gadolinium. On peut utiliser les diverses bandes pour identifier les éléments des terres rares, d'une façon individuelle, et en assurer la séparation.

On a pu ainsi identifier chimiquement les isotopes de l'élément 61 ayant des vies moyennes de 47 h et de 3,7 années. Par étude de la radioactivité, on a établi les caractéristiques principales des isotopes suivants: Nd147 de 11 jours, 61147 de 3,7 années, Nd<sub>149</sub> de 1,7 h et 61<sub>149</sub> de 47 h.D'autres travaux sur d'autres éléments ont été effectués. - R. JACOB.

L'attribution des activités du neutron lent produit par le thallium et la double désintégration du radium E; Broda E. et Feather N. (Proc. roy. Soc., 1947, 190, 20-30). — Des mesures effectuées avec une forte source de radium E (21 millicuries d'activité initiale) déposée électrolytiquement sur platine montrent l'existence d'une activité de 4,2 mn de 0,5 p. Cette observation indique que le Ra E subit une double désintégration avec un rapport  $\frac{\alpha}{\beta}$  de l'ordre de 5.10<sup>-7</sup>. Les mesures d'absorp-

tion brute permettent l'identification de cette activité avec l'activité de 4,2 mn produite dans les réactions  $(n, \gamma)$  et (d, p) avec le thallium, et en conséquence exigent l'attribution de cette dernière à 206Tl, contrairement aux premières suggestions de Seaborg, en 1944. Des considérations sur l'énergie mise en jeu montrent que le rapport envisagé  $\frac{\alpha}{\beta}$  est approximativement égal à la valeur indiquée. — G. Laplace.

De la validité de la loi en  $\frac{1}{v}$  pour le vanadium et pour d'autres détecteurs de neutrons thermiques et de quelques propriétés du vanadium radioactii 52V; MARTELLY J. (Ann. Physique, 1947, 2, 555-647). — Dans la première partie, description et étude des appareils de mesure : Détecteurs, Montage des compteurs Geiger-Muller. Chambre d'ionisation. Chambre à fluorure de bore. Dans la deuxième partie, détermination de quelques constantes relatives à la radioactivité de 52V. Plusieurs mesures de la période sont faites à la chambre d'ionisation, certaines s'étendent sur une décroissance de l'activité dans le rapport 104 à 1. Après correction des pertes de la chambre par recombinaison des ions il n'apparaît aucun écart systématique par rapport à la loi exponentielle. Les écarts accidentels sur chaque mesure sont de l'ordre de 1 pour 100. Résultat :  $T = 3.74 \pm 0.01 \text{ nm}.$ 

L'énergie quantique de la raie y est déduite des mesures d'absorption dans Pb, Fe, Cu, au moyen des expressions théoriques des sections efficaces pour les processus Compton, photoélectriques et de matérialisation (le premier est de beaucoup prépondérant); les intensités sont mesurées au compteur. Le dispositif est assez fin pour réduire le rôle des photons diffusés à quelques pour 100, et les mesures sont corrigées de cet effet qui a été évalué à la fois empiriquement et par le calcul. Résultat :  $E = 1,46 \pm 0,05$  MeV. Le rapport du nombre de photons à celui des particules & est obtenu en faisant simultanément des mesures absolues des deux rayonnements à l'aide de la méthode mise au point par M. Savel; l'intensité des y est mesurée par une chambre d'ionisation étalonnée au moyen des 11 raies principales de Ra (B + C). La numérotation des particules  $\beta$ est faite par un compteur Geiger-Muller dont le rendement est estimé à 75 pour 100 d'après les mesures de M. Benoit. L'absorption par la source et la paroi du compteur, ainsi que le rôle des γ sont corrigés. Le résultat est 36 photons pour 100 particules. Il peut s'expliquer par une hypothèse, empruntée à T. Yuasa, d'après laquelle les photons proviendraient d'un 52 Ti engendré par capture K. Dans la deuxième partie, recherches sur la variation de la section efficace de capture avec la vitesse des neutrons pour les noyaux B, Ag, V, 184Dy, Au. Les bases

théoriques de la loi en  $\frac{1}{\rho}$  (section efficace inversement

proportionnelle à la vitesse des neutrons), et ses vérifications expérimentales sont rappelées. Expériences concernant la variation de section efficace du bore et de l'argent pour les neutrons thermiques en fonction de la température du milieu ralentisseur. Elles sont confrontées avec celles des autres auteurs, leur signification est discutée. La validité de la loi en four les détecteurs V, Dy, Au est contrôlée par

comparaison avec l'argent et le bore pour lesquels elle est admise (dans le domaine thermique pour Ag

et dans tout le domaine des neutrons lents pour B). Pour cela on irradie les détecteurs par des faisceaux de neutrons de compositions spectrales différentes et l'on confronte les variations consécutives de l'activité acquise. Le déplacement de l'énergie moyenne du faisceau est réalisé : 10 par absorption dans le bore; 2º par modification de la température de la paraffine (de 288 à 77° K ou de 288 à 640° K); 3° par absorption dans 1 mm de cadmium (auquel s'ajoutent parfois des écrans de bore). Les deux premières méthodes concernent seulement le domaine des neutrons C. Elles ne montrent aucun écart supérieur aux erreurs expérimentales entre Ag, détecteur de référence, et V, Dy, Au. On peut en déduire que dans l'intervalle de o à o,1 eV (comprenant la presque totalité des neutrons thermiques) le produit ov de la vitesse des neutrons pas la section efficace reste constant à 10 pour 100 près pour V et Dy. Les informations sur l'or sont moins complètes. Elles s'accordent avec les conclusions de Frisch qui impliquent la loi en

dans le domaine thermique. La troisième méthode s'étend aux neutrons de quelques électronvolts et ne s'applique évidemment qu'en l'absence d'un niveau de résonance apparent. Elle complète et précise les résultats des deux premières. Le détecteur de référence est le bore. Le vanadium est relativement un peu plus sensible que lui aux neutrons filtrés par le cadmium, cette différence paraissant due à un niveau de résonance lointain. On en déduit que ov reste constant à 1 pour 100 près dans un intervalle de o,1 eV. Le dysprosium est au contraire beaucoup moins sensible à ces neutrons dits « résiduels » Le résultat s'interprète quantitativement par un niveau de résonance négatif d'énergie - 4 eV, ce qui implique une décroissance du produit σv atteignant 5 pour 100 dans l'intervalle de 0 à 0,1 eV.

Les éléments transuraniens; Seaborg G. T. et Segré E. (Nature, 1947, 159, 863-865). — Généralités sur la production d'éléments transuraniens. Bref historique des recherches depuis 1934. Établissement des filiations, obtention du neptunium, du plutonium, naissance du problème militaire. Étude chimique des nouveaux éléments. Éléments transplutoniens. — P. Olmer.

Recherches en Allemagne sur les applications techniques de l'énergie atomique; Heisenberg W. (Nature, 1947, 160, 211-215). — Historique des recherches au cours des années qui précédèrent la guerre et au cours de celle-ci. Séparation des isotopes, mesure des sections efficaces, obtention d'eau lourde, construction de piles. Jusqu'en 1942, l'Allemagne avait la prédominance sur les américains, mais les difficultés, créés du fait de la guerre et des bombardements l'ont empêchée de conserver son avantage.

P. OLMER.

Définition des moments quadrupolaires nucléaires; Rhoderick E. H. (Nature, 1947, 160, 255-256). — Le moment quadrupolaire d'un noyau est généralement défini par la quantité (3z² r²) moyen. Difficultés résidant dans la définition de cette moyenne que suivant l'acception qu'on lui donne, peut conduire a des valeurs différentes. — P. Olmer.

Preuves infirmant l'émission spontanée de neutrons par l'uranium X; VRIES H. DE et GROENDIJK H. (Nature, 1947, 160, 435-436). — Mesures de la radioactivité produite par le rayonnement de l'uranium X dans de l'argent. On trouve qu'un kg d'uranium X donne moins de 250 neutrons par seconde, c'esta-dire, que cette émission est pratiquement nulle. Causes du désaccord avec les autres mesures.

P. OLMER

Applications pacifiques de la fission nucléaire; Cockcroft J. D. (Nature, 1947, 160, 451-453). — Compte-rendu d'une réunion tenue à Dundee. Construction d'une pile au graphite à Harwell, Berks, qui a commencé à fonctionner le 15 août. Énergie thermique produité. Études poursuivies. Projets d'autres piles destinées aux recherches théoriques ou à la production d'énergie. — P. Olmer.

Progrès en Physique nucléaire (Nature, 1947, 160, 492-494). — Compte-rendu d'un congrès tenu à Harwell les 18 et 19 septembre. Principales communications : comparaison des moments magnétiques du proton et du neutron (H. R. Staub); Trayaux effectués à Harvard (K. T. Bainbridge); trayaux récents effectués sur le cyclotron de Berkeley (T. G. Pickavance); mise en route de la pile au graphite de Harwell (C. N. Watson-Munro); travaux de l'Université de Liverpool (J. Rotblat), de l'Université d'Edinburgh (H. O. W. Richardson); travaux réalisés sur le synchrotron (D. W. Fry, J. Symonds), etc.

P. OLMER.

Courbes donnant l'émission de rayons γ par bombardement par des protons d'isotopes séparés du néon; Broström K. J., Huus T. et Koch J. (Nature, 1947, 160, 498-500). — Préparation de cibles des différents isotopes du néon en bombardant des degrés d'argent par des faisceaux de ces différents isotopes provenant d'un spectographe de masse. Ces cibles sont stables et ont une épaisseur d'une section de diamètre atomique. Bombardement de ces cibles par un faisceau de protons, mécanisme de capture de protons par le noyau de néon. Intensité du rayonnement γ produit en fonction de l'énergie des protons incidents. — P. Olmer.

Excitation des noyaux par les électrons; Touschek B. (Nature, 1947, 160, 500). — Possibilités de collisions inélastiques dans le cadre des interactions électromagnétiques, entre les électrons et les protons du noyau bombardé. Ces interactions conduiraient à des sections efficaces en bon accord avec les valeurs observées pour les électrons d'énergie supérieure de quelques centaines de kV au seuil d'excitation.

P. OLMER,

Photo-désintégration du deutéron; Gibson W. M., Green L. L. et Livesey D. L. (Nature, 1947, 160, 534-535). — Distribution angulaire des photons émis et variation avec l'énergie des rayons γ incidents. Résultats expérimentaux obtenus en soumettant des plaques photographiques chargées en deutérium à l'action d'un faisceau de rayons γ d'énergie 6 MeV. — P. Olmer.

Une source haute-fréquence à grand rendement en protons; RUTHERGLEN J. G. et COLE J. F. I. (Nature, 1947, 160, 545-546). — Schéma et conditions de fonctionnement de l'appareillage permettant d'obtenir, dans un faisceau d'ions H<sup>+</sup><sub>2</sub> et H<sup>+</sup><sub>3</sub>, plus de 5 pour 100 de protons. — P. Olmer.

Radiations  $\beta$  et  $\gamma$  de <sup>239</sup>U et <sup>239</sup>Np; SLATIS H. (Nature, 1947, **160**, 579-580). — Des mesures d'absorption montrent que la radiation  $\gamma$  de <sup>239</sup>U comprend deux composantes d'énergies 920 et 80 keV. Celle de <sup>239</sup>Np en montre trois, 500, 200 et 51 keV. Le spectre  $\beta$  de <sup>239</sup>U montre également deux raies de conversion interne, à 50,7 et 67,8 keV correspondant aux raies L et M d'une radiation  $\gamma$  nucléaire. Dans le spectre  $\beta$  de <sup>239</sup>Np on trouve 13 raies de conversion interne. On donne les schémas des niveaux nucléaires.

P. OLMER.

Formes chimiques présumées pour C<sup>11</sup> produit par irradiation aux neutrons du nitrure de glucinium; Yankwich P. E. (J. Chem. Phys., 1947, **15**, 374-375).— Le nitrure de glucinium préparé par action de l'azote sur le métal pulvérulent est soumis à l'irradiation de la pile atomique. On mesure sa radioactivité totale, soit 31.000 unités c: m: mg. Sur deux autres échantillons, traités par la soude ensuite, on mesure les radioactivités des diverses formes du carbone radioactif: CO 272, CH<sub>4</sub> 19700, CO<sub>2</sub> 1050, CN-100, C oxydable 8530 unités, comprenant HCHO O, CH<sub>3</sub>OH 200 et HCOOH 5000 unités.) La répartition de ces diverses fractions n'est pas affectée par l'acidité du solvant. — R. Jacob.

Composés avec déficience d'électrons; Rundle R. E. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1327-1331). — Dans des conditions appropriées, on suppose qu'un atome peut former plus d'une liaison, en utilisant une seule liaison orbitaire, et en utilisant une seule paire d'électrons dans l'orbite. quelques-unes de ces conditions de possibilités sont présentées. Cette hypothèse se montre satisfaisante pour expliquer les liaisons avec déficience d'électrons dans divers composés du type dit « intersticiels » tels que les tétramères du tétraméthylplatine, les hydrures de bore et les dimères des alkyl-aluminium. — R. Jacob.

Le<sup>48</sup>Cd<sub>115</sub> de 43 jours; Seren L., Engelkemeier D., STURM W., FRIEDLANDER H. N. et TURKEL S. (Phys. Rev., 1947, 71, 409-412). — L'isotope 48Cd115 vient d'être identifié par les auteurs parmi les produits qui se forment dans le cadmium irradié par des neutrons lents dans la pile du laboratoire Argonne. La radiation émise par ce corps est constituée par des rayons \beta d'ont l'énergie est de l'ordre de 1,5 MeV, et par environ un photon γ de 0,5 MeV par désintégration. Au moyen de séparations chimiques, on a pu identifier le radioélément comme étant un isotope du cadmium et lui assigner le nombre de masse 115 grâce à la réaction par neutrons rapides In<sub>115</sub> (n,p) Cd<sub>115</sub>. Pour cela, plusieurs grammes de feuilles d'indium sont placés dans le cyclotron St-Louis de l'université de Washington, où ils sont soumis au bombardement de neutrons rapides d'énergie maxima égale à 16 MeV, obtenus par l'action des dentérons sur le béryllium. Après six jours de bombardement on sépare chimiquement le cadmium formé et l'on-étudie sa radioactivité au moyen d'un compteur  $\beta$ ; de cette étude résulte que l'activité Cd de 43 jours ne peut être que due à Cd<sub>113</sub> ou à Cd<sub>115</sub>, en raison de l'existence des deux isotopes stables In<sub>113</sub> et In<sub>115</sub>, et l'abondance de ce dernier est 95,5 pour 100. La discussion des conditions expérimentales permet de conclure à la formation de l'isotope Cd<sub>115</sub> comme produit dont la période est de 43 jours. — L. BRÜNINGHAUS.

L'énergie totale de désintégration de Na<sub>24</sub>; BARKER E. C. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 453). — Les mesures avec deux sources séparées donnent pour l'énergie γ par désintégration 4,15 MeV et 4,19 MeV respectivement. En ajoutant l'énergie de désintégration β, égale à 1,39 MeV, on obtient 5,56 MeV pour l'énergie totale de désintégration de Na<sub>24</sub>.

L. Brüninghaus.

La réaction <sup>38</sup>Sr<sub>86</sub> (n, γ) <sup>38</sup>S<sub>87</sub> produite par les neutrons thermiques; Seren L., Friedlander N. et Turkel S. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 454). — Les auteurs ont pu produire l'isotope <sup>38</sup>Sr<sub>87</sub>, qui est l'isomère excité de l'état stable <sup>38</sup>Sr<sub>87</sub>, par capture d'un neutron thermique par l'isotope <sup>23</sup>Sr<sub>87</sub>. De toutes les espèces de radio-isotopes produites par capture de neutrons thermiques, ceci est le seul cas connu où l'énergie de liaison libérée par la capture produit un état *excité* de l'isotope *stable* suivant.

Les auteurs ont observé l'activité  $^{88}Sr_{87}^*$  de 2,7 h en irradiant  $Sr(NO_3)_2$  dans la colonne thermique de la pile Argonne. Comme il n'y a pas de neutrons rapides dans la colonne thermique, ceci semble indiquer de façon concluante que la réaction par neutrons thermiques  $^{38}Sr(n,\gamma)$   $^{38}Sr_{87}^*$  se produit. L'identification du produit final  $^{38}Sr_{87}^*$  résulte de trois sortes de preuves : 1° La période de 2,7 h. 2° La forme de la courbe d'absorption, qui indique clairement l'existence d'électrons de conversion. 3° Le point terminal d'absorption des particules qui est à 0,36 MeV.

L. Brüninghaus.

Sections efficaces d'activation par neutrons thermiques; Seren L., Friedlander H. N. et Turkel S. H. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 463). — On passe en revue les sections efficaces des noyaux qui donnent naissance à des isotopes radioactifs par capture de neutrons thermiques. La plus petite et la plus grande sections efficaces mesurées sont  $4 \times 10^{-7}$  barns ( $10^{-24}$  cm²) pour la production de  $^{8}O_{19}$  de  $^{3}1$  s. et  $^{72}5$  barns pour la production de  $^{69}Dy_{165}$  de  $^{14}0$  m. — L. Brüninghaus.

Rayons γ de grande énergie issus des produits de scission de U<sub>285</sub>; BERNSTEIN S., PRESTON W. M., Wolfe G. et Slattery E. (*Phys. Rev.* 1947, **71**, 463-464). — Huit périodes ont été trouvées parmi les produits de scission: 2,5 s; '41 s; 2,4 mn; 7,7 mn; 27 mn; 1,6 h; 4,4 h et 53 h. On calcule qu'il doit y avoir de 1 à 2 photons d'énergie supérieure à 2,2 MeV émis par scission, par les produits de scission de périodes supérieures à 1 s.

L. Brüninghaus.

La détection photographique des neutrons;

PECK R. A. (Phys. Rev., 1947, 71, 464). — Mode opératoire. — L. Brüninghaus.

L'emploi de détecteurs de seuil pour l'étude des neutrons rapides; Feld B. T., Scalettar R. et Szilard L. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 464). — On décrit des expériences dans lesquelles des sources de neutrons Ra-α-Be et Ra-α-B sont comparées en observant leur activation relative d'un certain nombre de réactions d'éléments légers. Les seuils des réactions sont calculés en faisant usage des meilleures valeurs utilisables des masses isotopiques. Un tableau résume les résultats obtenus. — L. Brüninghaus.

La diffusion des neutrons thermiques dans les matériaux polycristallins; Langer R. M. et Daly J. F. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 464). — On donne une expression permettant de calculer le coefficient effectif de diffusion de masse  $\mu$ :  $\rho$ .

L. Brüninghaus.

Détermination des espèces stables <sup>39</sup>Y<sub>89</sub>, <sup>40</sup>Zr<sub>90</sub>, et <sup>56</sup>Ba<sub>134</sub> produites par transmutations nucléaires; Kurbatov M. H. et Kurbatov J. D. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 466). — Le but de ce travail est d'évaluer le rendement des réactions *d*,*n* produisant des espèces stables et des réactions *d*,*p* ou *d*, 2*n* produisant des espèces radioactives, pour un corps donné soumis au bombardement. — L. Brüninghaus.

Les seuils relatifs à la photodésintégration de Li<sub>7</sub>, Mg<sub>24</sub>, Al<sub>27</sub>, Si<sub>28</sub>, S<sub>32</sub> et Ca<sub>40</sub>; BECKER R. A., HANSOG A. O. et DIVEN B. C. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 466).— On utilise les rayons X d'un bétatron de 20MeV A l'exception de Li<sub>7</sub>, les activités observées sont produites par des réactions (γ,n). Un tableau résume les résultats obtenus. — L. BRÜNINGHAUS.

Niveaux d'énergie dans le noyau Mn<sub>58</sub>; Martin A. B. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 466-467). — On mesure par une méthode d'absorption les énergies des protons émis dans la réaction Mn<sup>55</sup> (d,p) Mn<sub>56</sub>. On trouve que 6 groupes distincts apparaissent dans le domaine d'énergie allant de 0 à 4,3 MeV au-dessus de l'état fondamental de Mn<sub>56</sub>. Les valeurs du changement d'énergie nucléaire correspondant à ces groupes sont 0,38; 1,15; 2,28; 2,99; 3,69 et 4,76 MeV.

L. Brüninghaus.

La quantité de protons émis dans les transmutations; Pollard E. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 467). — On étudie le rendement en protons des éléments de masses atomiques faibles et moyennes dans l'action des particules a et des deutérons. Le rendement croît avec l'énergie d'excitation. — L. Brüninghaus.

Transition isomère de conversion L; Muelhause C. O. et Turkel S. H. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 467).— On montre que l'isotope radioactif de période 1,5 mn., formé par capture de neutrons lents dans Ir, ne décroît pas par émission β, comme supposé antérieurement, mais par transition isomère de conversion dans la couche L. — L. Brüninghaus.

Schéma de désintégration de l'isomère de Mn<sub>52</sub> de 21 mn; OSBORNE R. K. et DEUTSCH M. (Phys.

Rev., 1947, 71, 467). — Les auteurs étudient les spectres  $\gamma$  et  $\beta$  de l'isomère Mn<sub>52</sub> de 21 mn.

L. BRÜNINGHAUS.

La radiation  $\gamma$  à conversion interne du tantale 182; Cork J. M. et Shull F. B. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 467). — Les mesures des auteurs indiquent que dans la décroissance  $\beta$  de période 97 jours du tantale observé dans la pile, une émission  $\beta$  est suivie par la radiation  $\gamma$ . — L. Brüninghaus.

Diffusion neutron-proton et proton-proton à 200 MeV; Ashkin J. et Marshak R. E. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 467). — On calcule la section efficace pour la diffusion *n-p* et *p-p* à 200 MeV. La section efficace totale pour la diffusion *n-p* est 1,0 × 10<sup>-25</sup> cm<sup>2</sup>. La section efficace totale pour la diffusion *p-p* varie considérablement selon la théorie utilisée pour faire le calcul. — L. Brüninghaus.

Résultats du bombardement H<sub>3</sub> sur Ag et Rh; Kundu D. N. et Pool M. L. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 467-468). — Le Pd<sub>109</sub> d'activité de 13 h à été produit en bombardant Ag avec H<sub>3</sub>, selon la réaction Ag<sub>109</sub> (H<sub>3</sub>, He<sub>3</sub>) Pd<sub>109</sub>. Avec Rh, on a la réaction Rh<sub>108</sub> (H<sub>3</sub>, p) Rh<sub>105</sub>, qui fournit un Rh<sub>105</sub> dont l'activité est de 35 h. — L. Brüninghaus.

La distribution énergétique des fragments de scission au voisinage du seuil de scission rapide; Frisch D. H. (Phys. Rev., 1947, 71, 478). — On étudie la distribution en énergie cinétique des fragments de scission du noyau composé <sup>93</sup>Np<sub>238</sub> en fonction de l'énergie des neutrons produisant la scission. On conclut que, au voisinage du seuil de scission, la distribution en question ne semble pas dépendre de l'énergie des neutrons.

L. Brüninghaus.

Le schéma de décroissance de Cs<sub>134</sub>; SIEG-BAHN K. et DEUTSCH M. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 483). — Les auteurs étudient l'isomère à longue vie de Cs<sub>134</sub> en utilisant les techniques du spectromètre magnétique et des coı̈ncidences, en vue de son emploi comme étalon radioactif. — L. BRÜNINGHAUS.

Paires de fragments de scission; Demers P. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 483). — Etude des trajectoires des fragments de scission de U par la méthode photographique. — L. Brüninghaus.

Spectres de neutrons de Li, Al et Be bombardés avec des deutérons de 10 MeV; Laughlin J. S. et Kruger P. G. (Phys. Rev., 1947, 71, 484). — On utilise une chambre à détente remplie de méthane à haute pression pour déceler les neutrons de plus de 2 MeV émis par de minces couches de Li, Al et Be bombardées par des deutérons de 10 MeV. Une seule réaction (d, n) apparaît avec Be et Al. Les densités de niveau croissent régulièrement avec l'énergie d'excitation. — L. Brüninghaus.

Sources de photo-neutrons et l'énergie des photo-neutrons; WATTENBERG A. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 497-507). — Dans une étude préliminaire, l'auteur a pu observer que des photo-neutrons sont produits

par les rayons  $\gamma$  de Na<sub>24</sub>, Mn<sub>56</sub>, Ga<sub>72</sub>, As<sub>76</sub> et La<sub>140</sub> quand ces isotopes artificiellement radioactifs sont placés dans D<sub>2</sub>O ou Be; F<sub>20</sub>, Al<sub>28</sub>, Cl<sub>38</sub>, In<sub>116</sub> et Sb<sub>124</sub> ne produisent de leur côté des neutrons que dans Be. Le premier groupe d'isotopes doit avoir des rayons  $\gamma$  d'énergie supérieure à 2,18 MeV, tandis que les énergies des rayons  $\gamma$  du deuxième groupe doivent être supérieures à 1,63 MeV, mais inférieures à 2,18 MeV. Enfin, l'on n'a pas observé de photo-neutrons à partir de Co<sub>60</sub>, Cu<sub>64</sub>, Ag (période 225 jours), Pr<sub>142</sub>, Eu<sub>151</sub>, Dy<sub>165</sub>, Ta<sub>182</sub>, Re<sub>188</sub>, Ir (période 19 h.) et Au<sub>198</sub>, dans Be; les intenses rayons  $\gamma$  de ces isotopes doivent avoir des énergies inférieures à 1,63 MeV.

Dans une seconde expérience, l'auteur détermine l'énergie des photoneutrons de neuf de ces sources, en mesurant la section efficace de diffusion par l'hydrogène des neutrons émis. Sept des sources semblent émettre des groupes homogènes de neutrons; ce sont Sb + Be,  $Ga + D_2O$ ,  $La + D_2O$ ,  $Mn + D_2O$ ,  $Na + D_2O$ La +Be et Na +Be, avec les énergies neutroniques respectives de 0,024; 0,13; 0,13; 0,22; 0,22; 0,62 et 0,83 MeV. Mn + Be émet trois groupes de neutrons d'énergies différentes, mais plus de 80 pour 100 des neutrons semblent former un groupe de 0,14 MeV. L'énergie des rayons  $\gamma$  calculée comme capable de produire des neutrons de ces énergies sont : pour  $Na_{24}$ , 2,74 MeV; pour  $Mn_{56}$ , 1,81 et 2,7 MeV (un troisième rayon  $\gamma$  est présent); pour  $Ga_{72}$ , 2,50 MeV (au moins un autre rayon γ est présent, avec une énergie comprise entre 2,2 et 1,63 MeV); pour Sb<sub>124</sub>, 1,67 MeV; et pour La<sub>140</sub>, 2,49 MeV. — L. Brüninghaus.

Les sections efficaces totales mesurées avec les photo-neutrons; FIELDS R., RUSSELLB., SACHS D. et Wattenberg A. (Phys. Rev., 1947, 71, 508-510). — Les auteurs mesurent les sections efficaces neutroniques totales de 23 éléments, par l'emploi de six sources de photo-neutrons dont le domaine d'énergie s'étend de 0,024 MeV à 0,83 MeV. Les sections efficaces des éléments légers se comportent de façon très anormale; de larges résonnances dans la diffusion sont observées dans F, Na, Mg, Al et S. Le nickel présente l'exceptionnellement grande section efficace de 23 × 10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup> à 0,024 MeV. Les sections efficaces des éléments de masse atomique avoisinant 110 ne montrent que très peu de variations avec l'énergie; elles sont d'environ  $7 \times 10^{-24} \, \mathrm{cm^2}$ . Trois éléments lourds ont des sections efficaces d'environ 13 × 10-24 cm² à 0,024 MeV et qui décroissent uniformément à environ la moitié de cette valeur pour une énergie neutronique de 0,83 MeV. — L. Brüninghaus.

Étude des produits de transmutation des réactions γ-méson induites par des rayons X de 100 MeV; Bonner N. A., Friedlander G., Pepkowitz L. P. et Perlman M. L. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 511-520). — Les auteurs trouvent que l'irradiation avec des rayons X de 100 MeV produisent Zn<sub>63</sub> à partir du cuivre et Mg<sub>27</sub> à partir de l'aluminium. Des expériences impliquant des variations dans l'énergie du faisceau et dans l'épaisseur de la cible montrent que ces isotopes résultent de réactions secondaires causées par des photo-neutrons et des photo-protons issus de la matière de la cible, plutôt que de quelque phénomène primaire induit par les rayons X. L'on

n'a pu obtenir aucun indice de réactions γ-méson. Une étude des produits de transmutation des réactions γ-méson se montre supporter favorablement la comparaison, au point de vue sensibilité, avec la méthode de la chambre à détente pour la détection de production de mésons, pourvu que les mésons soient produits isolément. — L. BRÜNINGHAUS.

Mesure du parcours des particules α de 94<sub>230</sub> et de 94<sub>238</sub>; Chamberlain O., Gofman J. W., Segré E. et Wahl A. C. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 529-530). — Dans le but de déterminer le parcours des particules α de 94<sub>239</sub> et de 94<sub>238</sub> avec une précision accrue, les auteurs effectuent une comparaison directe de ces parcours avec ceux des particules α de Po. Les parcours envisagés se montrent respectivement égaux à 3,68 et 4,08 cm d'air. — L. Brüninghaus.

Probabilité d'absorption nucléaire du méson; Gamow G. (Phys. Rev., 1947, 71, 550-551). — La première hypothèse des trois mécanismes peut être maintenant reformulée de la façon suivante : Les forces d'échange entre nucléons (et aussi leurs moments magnétiques) sont dues exclusivement à l'échange de mésons neutres, tandis que tous les phénomènes connectés avec des mésons chargés possèdent des probabilités de l'ordre de 1012 fois plus petites.

L. BRÜNINGHAUS.

Isotopes radioactifs artificiels du polonium, du bismuth et du plomb; Howland J. J., Templeton D. H. et Perlman I. (Phys. Rev., 1947, 71, 552). — Par l'emploi de faisceaux cyclotroniques de deutérons de 20 MeV et d'ions hélium de 40 MeV, et d'une intense source de neutrons, les auteurs ont pu produire de nouveaux isotopes radioactifs artificiels. Ce sont : Po<sub>206</sub>, Po<sub>207</sub>, Po<sub>208</sub>, Bi<sub>204</sub> et Bi<sub>208</sub> (?). Ils ont pu d'autre part préciser les nombres de masses de quelques isotopes radioactifs précédemment connus. L. Brüninghaus.

La section efficace neutronique totale du dysprosium et du néodyme; Sturm W. J. et Arnold G. P. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 556-557). — Le dysprosium présente deux niveaux de résonance à 1,74 et 5,5 eV; il y a en outre des indices d'un niveau à énergie négative et d'un autre dont l'énergie serait supérieure à 20 eV. Le néodyme présente une grande section efficace de diffusion, ou un fort niveau de résonance pour les grandes énergies.

L. Brüninghaus.

Les collisions des neutrons avec les deutérons et la réalité des forces d'échange; MASSEY H. S. W. et BUCKINGHAM R. A. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 558). — Dans l'hypothèse que l'énergie fondamentale V d'interaction entre nucléons est de la forme

$$V(r) = A(mM + hH + bMH + \omega) e^{-\frac{2r}{a}}$$

(où M est l'opérateur de Majorana et H celui d'Heisenberg) l'évidence expérimentale joue en faveur de celui des types de forces d'échange pour lequel

$$m = 2b = \frac{1}{3}(1 + 3x), \qquad h = 2\omega = \frac{1}{3}(1 - 3x).$$
  
L. Brüninghaus,

Neutrons retardés de Pu<sub>239</sub>; Wilson R. R. (*Phys. Rev.*, 1947, 74, 560). — On mesure le nombre de neutrons retardés de Pu<sub>239</sub> relatif au nombre correspondant de U<sub>235</sub> au moyen d'une chambre à ionisation à trifluorure de bore immergée dans un bloc de paraffine. Le résultat est que le nombre de neutrons retardés de Pu<sub>239</sub> est d'environ 46 pour 100 de celui relatif à U<sub>235</sub>. — L. Brüninghaus.

La diffusion proton-proton à 14,5 MeV; Wilson R. R., Wright B. T., Lofgreen E. J., Richardson J. R. et Shankland R. S. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 560-561). — On utilise les protons de 14,5 MeV issus d'un synchro-cyclotron. Ces protons sont employés à l'étude de la diffusion des protons par d'autres protons; la feuille diffusante est faite de nylon (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> Les résultats sont réunis dans un tableau de nombres. L. Brüninghaus.

Sections efficaces neutroniques des isotopes du mercure; Inghram M. G., Hess D. C. et Hayden R. J. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 561-562). — 125 mg de sulfure de mercure a sont soumis à un long bombardement par des neutrons dans une pile de graphite. La composition isotopique de l'échantillon bombardé est alors comparée avec celle du mercure normal. Les données obtenues montrent qu'il y a deux gros absorbeurs de neutrons dans le mercure, les isotopes de masses 196 et 199. L'absorption est principalement due à l'isotope 199, qui est beaucoup plus abondant que l'autre. — L. Brüninghaus.

Neutrons de  $C^{12} + D$ ; Bennett W. E. et RICHARDS H. T. (Phys. Rev., 1947, 71, 565-567). — Les neutrons issus du carbone bombardé par des deutérons ont déjà été employés comme source monochonomatique de neutrons rapides d'énergie variable. Dans les présentes expériences, on étudie le spectre d'énergie de ces neutrons afin de décider si oui ou non les neutrons de C12 sont en fait monochromatiques. Pour mesurer l'énergie des neutrons issus d'une mince cible de carbone bombardée par des deutérons de 2,00 MeV, on pratique la photographie stéréoscopique des protons de recul dans une chambre à détente remplie de méthane sous la pression d'une demi atmosphère et contenant de l'alcool éthylique à 95°. La chambre à détente a un diamètre de 25 cm et sa face la plus proche est à 12 cm de la source de neutrons.

Le résultat de ces expériences est que les neutrons obtenus dans ces conditions sont monochromatiques, si l'on en excepte les neutrons de grande énergie libérés par  $C_{13}$ , quand ils sont produits par 2 MeV; il est probable que ces derniers sont monochromatiques quand ils sont produits à de plus faibles potentiels de bombardement.

Le Q de la réaction est — 0,27  $\pm$  0,02 MeV Cette valeur de Q donne pour  $N_{13}$  une masse de 13,00988  $\pm$  0,00004.

L. Brüninghaus.

L'extraction de photo-neutrons par les produits de scission de U<sub>235</sub> dans l'eau lourde; Bernstein S., Preston W. M., Wolfe G. et Slattery R. E. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 573-581). — Les auteurs utilisent la photo-désintégration du deutéron pour étudier les rayons γ durs émis par les produits de scission de

U235. Les neutrons créés dans le phénomène sont employés comme indicateurs de la présence de rayons y. durs. Les produits de scission sont placés dans ce but au centre d'une sphère d'eau lourde de 1011 de rayon. Les conclusions sur les périodes et la production des rayons γ durs sont basées sur le nombre total de photoneutrons capturés dans un grand réservoir d'huile entourant la sphère d'eau lourde. Huit périodes ont été trouvées : 2,5 s; 41s; 2,4 mn; 7,7 mn; 27 mn; 1,6 h; 4,4 h et 53 h. La plus courte et la plus longue de ces périodes sont les moins dignes de confiance. 85 pour 100 des photo-neutrons apparaissent dans les deux périodes les plus courtes, la composante de 2,5 s étant trois fois plus intense que la composante de 41 s. L'activité saturée totale des photo-neutrons pour une quantité infinie d'eau lourde est calculée à partir des mesures ayant porté sur la sphère de 1011 de rayon; on trouve qu'elle est égale à 16,5 pour 100 environ de l'activité saturée des neutrons retardés. On calcule enfin qu'il doit y avoir de un à deux photons d'énergie supérieure à 2,2 MeV émis par la scission des produits de scission de périodes supérieures à une seconde.

L. Brüninghaus.

Une détermination calorimétrique de l'énergie produite par le plutonium (239); Stout J. W. et Jones W. M. (Phys. Rev., 1947, 71, 582-585). — Les auteurs mesurent au calorimètre la vitesse de production d'énergie par la désintégration α du plutonium (239). La méthode employée consiste à mesurer la vitesse d'évaporation de l'azote liquide en présence d'une sphère de 120 g de Pu<sub>239</sub> métallique et de comparer cette vitesse avec celle due à l'introduction d'une énergie électrique convenable. Le résultat de ces mesures est que la puissance produite par Pu<sub>239</sub> est de

 $1,923 \pm 0.019 \text{ W}:\text{g}.$ 

Combinant ce résultat avec l'énergie par particule  $\alpha$  déterminée à partir des mesures de parcours et d'énergie, on obtient 2,411  $\times$  10<sup>4</sup> années comme période de Pu<sub>239</sub> vis-à-vis de l'émission  $\alpha$ .

L. BRÜNINGHAUS.

La radioactivité de  $Be_{10}$ ; Levinger J. et Meiners E. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 586-588). — Les auteurs déterminent la période de  $Be_{10}$  à partir de l'activité  $\beta$  induite dans le beryllium par les deux procédés suivants : 1° bombardement par deutérons rapides; 2° capture de neutrons lents. La valeur obtenue est comprise entre 10° et 10° années. Le point  $\beta$  final est grossièrement égal à 650 KeV, et l'on n'observe pas de rayons  $\gamma$ . Ces résultats confirment ceux de Mc Millan et Ruben. On calcule la section efficace  $B_{10}\left(n,p\right)Be_{10}$  pour les neutrons thermiques par comparaison avec la valeur connu relative à  $B_{10}(n,\alpha)Li_{7}$  en supposant pour la première réaction la désintégration possible à l'état fondamental.

L. Brüninghaus.

La transmission des neutrons lents à travers les substances micro-cristallines; Fermi E., Sturm W. J. et Sachs R. G. (Phys. Rev., 1947, 71, 589-594). — Les auteurs étudient la transmission de neutrons lents monochromatiques à travers Be et Be O à structure microcristalline. La source de neutrons

est la pile d'eau lourde Argonne. Les neutrons sont monochromatisés au moyen d'un sélecteur mécanique de vitesse pour les faibles énergies et d'un spectromètre à cristal pour les énergies plus grandes. Les résultats obtenus sont en excellent accord avec la théorie de la diffusion élastique par les cristaux. On trouve par comparaison des résultats sur BeO avec la théorie que les amplitudes de diffusion sur Be et O ont le même signe. — L. BRÜNINGHAUS.

Mesures de parcours des particules émises dans les désintégrations nucléaires induites par des rayons X de 100 MeV; Klaiber G. S., Luebke E. A. et BALDWIN G. C. (Phys. Rev., 1947, 71, 649-656). - Dans un précédent travail, il a été montré que des désintégrations de noyaux avec émission de particules lourdes chargées sont induites par une radiation X de 100 MeV. Le présent travail a été entrepris afin d'établir avec plus de certitude l'identité des particules lourdes émises dans ces désintégrations. La chambre à détente de Wilson apporte un moyen commode de déterminer la masse de ces particules. Il y a en effet quatre propriétés d'une particule que l'on peut déterminer au moyen de la chambre à détente savoir : le parcours, la ragidité magnétique (H<sub>ρ</sub>), la densité d'ionisation et la vitesse de changement de Ho avec le parcours. Or, Corson et Brode ont indiqué que deux quelconques de ces grandeurs sont suffisantes pour déterminer la masse d'une particule; cependant, des diverses combinaisons de ces quatre grandeurs, l'emploi du parcours et de la rigidité magnétique apporte la détermination la plus précise de la masse. Ce sont en conséquence ces deux grandeurs qui ont été utilisées dans ce travail pour les déterminations de masse. Les parcours des particules ont été mesurés en observant leur arrêt dans une série de feuilles d'aluminium montées dans la chambre à détente. La rigidité magnétique est obtenue d'autre part en mesurant la courbure de la trajectoire de la particule avant qu'elle pénètre dans les feuilles d'aluminium.

Voici quelques détails sur le montage expérimental Le faisceau de rayons X issu d'un bétatron de 100 MeV est délimité par une ouverture rectangulaire de 1 inche 1/4 de largeur et 1 inche 3/4 de longueur, pratiquée dans un blindage de plomb ayant une épaisseur totale de 16 inches. Le faisceau de rayons X ainsi collimé vient frapper dans une direction tangentielle la paroi de verre de la chambre à détente. Les particules lourdes émises par photo-désintégrations dans la masse du verre peuvent alors être observées se déplaçant à travers la chambre, d'abord dans la partie libre de celle-ci, où des mesures de courbure peuvent donc être aisément pratiquées, puis arrivant dans la série de feuilles d'aluminium dans lesquelles elles sont stopées.

Les feuilles d'aluminium disposées dans la chambre parallèlement entre elles et un faisceau de rayons X croissent progressivement en épaisseur depuis 0,006 s pour la première jusqu'à 0,080 s pour la dernière. La chambre est remplie d'air ou d'hydrogène et d'un mélange de vapeurs d'eau et d'alcool. Un paire de bobines de Helmholtz crée dans la chambre un champ magnétique de 2.650 gauss, dont le vecteur magnétique est parallèle à l'axe de la chambre. La chambre

est mise en action une fois par minute en synchronisme avec le bétatron.

C'est dans ces conditions qu'environ 200 particules fortement ionisantes ont été observées dans un total de 3100 images photographiques. 102 de ces particules s'arrêtent soit dans le gaz de la chambre, soit dans l'une des feuilles. Aucune de ces 102 particules n'a pu être identifiée comme ayant une masse voisine ou inférieure à celle du méson (savoir 200 fois la masse de l'électron). Toutes ces trajectoires présentent une courbure positive. La majorité d'entre elles ont pu être identifiées comme dues à des protrons. Les quelques exceptions s'expliquent en considérant les effets de diffusions multiples dans le gaz de la chambre à détente. On a observé enfin plusieurs particules ayant traversé toutes les feuilles; on irdique l'existence de protons doués d'énergies surpassant 28 MeV.

L. BRÜNINGHAUS.

Activités du samarium induites par bombardement au moyen des neutrons d'une pile: INGHRAM M. G., HAYDEN R. J. et HESS D. C. (Phys. Rev., 1947, 71, 643). — Les auteurs soumettent un échantillon de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à un bombardement neutropique prolongé dans la pile de Hanford. Au moyen d'une analyse au spectrographe de masses, on a pu mettre en évidence des masses actives dont les nombres de masses sont les suivants: 145; 151; 152; 154; 155; 156; 161; 167; 169 et 176. Les isotopes ayant ces masses sont respectivement : Sm, Sm, Eu, Eu, Eu, Eu, Sm, Sm, Gd et Tb. Le  $Sm_{145}$  résulte de la réaction  $(n, \gamma)$  sur  $Sm_{144}$ . Les  $Eu_{152}$  et  $Eu_{154}$  sont formés en partie par réactions  $(n, \gamma)$  sur de l'europium existant comme impureté dans le samarium utilisé. Il faut ajouter qu'une appréciable partie du 154 observé est formé par la réaction

L'Eu<sub>155</sub> de 2-3 années est formé par la réaction

$$\operatorname{Sm}_{154} \xrightarrow{(n,\gamma)} \operatorname{Sm}_{135} \xrightarrow{\beta} \operatorname{Eu}_{155},$$

Eu<sub>156</sub> se forme par réaction  $(n,\gamma)$  sur Eu<sub>155</sub>. Sa période est de 15,4 jours. — L. Bruninghaus.

Méthodes proposées pour déceler le neutrino; Wang K. C. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 645-646). — Une méthode a déjà été indiquée pour déceler le neutrino, mais elle est quelque peu sujette à caution. L'auteur propose içi quelques nouvelles méthodes pour attaquer le problème. — L. Bruninghaus.

Courbe d'émission des rayons γ par l'aluminium bombardé avec des protons; Broström K. J., Huns T. et Tangen R. (Phys. Rev., 1947, 71, 661-666). — La réaction Al<sub>27</sub> (p, γ) Si<sub>28</sub> a été étudiée en premier lieu par Herb, Kerst et Mc Kibben. Employant une cible épaisse, ils ont obtenu des indices de l'existence d'effets de résonance. Gentner a trouvé ultérieurement deux résonances étroites à 425 et 560 KeV. Plain, Herb, Hudson et Warren firent ensuite une étude détaillée de la courbe d'excitation

jusqu'à 2,6 MeV, en utilisant une cible mince. Ils ont trouvé dans ces conditions une multitude de résonances. Hole, Holtsmark et Tangen, enfin, ont trouvé quatre faibles résonances entre 220 et 500 KeV.

Utilisant le générateur Van de Graaf nouvellement construit de l'Institut de Physique théorique de Copenhague, les auteurs se sont proposé de faire une étude détaillée de la courbe d'excitation de cette réaction, dans le but de comparer leurs résultats avec ceux des précédents auteurs, et de trouver de nouvelles résonances avec une technique de détection perfectionnée.

Pour cela, ils étudient avec un compteur G. M. sensible les rayons  $\gamma$  émis par  $Al^{27}$  bombardé avec des protons de 0,5 à 1,4 MeV.

Par l'introduction d'un dispositif à rupteur, qui arrête automatiquement les mesures quand le potentiel s'écarte de plus d'une certaine quantité de la valeur désirée, un pouvoir séparateur de 4 KeV a pu être obtenu. Dans ces conditions, un certain nombre de pics précédemment connus ont été résolus en groupes de lignes étroites. Dans la région étudiée la largeur de la résonance relative au proton est estimée inférieure à 1 KeV et une évaluation grossière du rendement du compteur à rayons γ donne pour la largeur relative à la radiation environ 1 eV.

L. BRÜNINGHAUS.

Phénomènes d'interférence des neutrons lents; FERMI E. et MARSHALL L. (Phys. Rev., 1947, 71, 666-677). — Les phénomènes de diffusion des neutrons lents sont grandement compliqués par l'existence de phénomènes d'interférence dus au fait que la longueur d'orde de de Broglie relative aux neutrons est comparable avec les distances interatomiques, L'aspect général des phénomènes d'interférence des neutrons lents est analogue à certains égards à celui des rayons X puisque la longueur d'onde et la section efficace de diffusion des rayons X sont l'une et l'autre comparables à celles des neutrons. Il y a pourtant d'autre part des différences considérables dues à plusieurs facteurs.

Parmi ceux-ci, il y a le fait que la diffusion des rayors X varie régulièrement avec le numéro atomique du diffuseur, tandis que celle des neutrons est une propriété plutôt irrégulière. De plus, dans le cas des neutrons, la différence de phase entre ordes diffusée et incidente peut être soit 60, soit 1800. Pour les rayons X au contraire, elle est toujours 1800, parce que les énergies des rayons X sont plus grandes que les énergies de la plupart des résonances électroniques. Enfin, les propriétés d'absorption des neutrons différent de façon marquée de celles des rayons X.

Le principal but de ce travail est l'étude des divers phénomènes d'interférence afin de déterminer le changement de phase de l'onde du neutron diffusé pour un grand nombre d'éléments.

Les expériences ainsi effectuées ont montré que, à quelques exceptions près, le chargement de phase est égal à 180°. La preuve en est fournie par les types de mesures suivants : a mesure des intensités de réflexion de Bragg de divers ordres pour de nombreux cristaux, et comparaison avec les valeurs théoriques; b mesure de la section efficace totale de diffusion des molécules gazeuses pour des longueurs d'or de grardes par rapport aux dimensions moléculaires; c détermination des angles limites pour la réflexion totale des neutrons

sur divers miroirs. On a trouvé que les éléments Ba, Be, C, Ca, Cu, F, Fe, Mg, N, Ni, O, Pb, S et Z diffusent les neutrons avec une différence de phase de 180°; par contre, Li et probablement Mn diffusent avec une différence de phase nulle. Les cinq éléments I, B<sub>2</sub>, Cl, K et Na se comportent de façon analogue et il est vraisemblable que la différence de phase avec laquelle ils diffusent est de 180°.

L. BRUNINGHAUS.

Détecteur de neutrons ayant une sensibilité uniforme entre 10 KeV et 3 MeV; Mc Kibben J. L. et Hanson A. O. (*Phys. Rev.*, 1947, 72, 673-677). — Dispositif utilisant un compteur proportionnel à BF<sub>3</sub>, entouré d'un cylindre de paraffine pour ralentir les neutrons. — Cuendet.

Sur la répartition de la charge électrique dans les noyaux; Davison B. et Watson W. H. (*Phys. Rev.*, 1947, **71**, 742). — Winans a suggéré récemment un modèle de noyau à structure cristallise dans lequel les protons occuperaient des positions déterminées à la surface du noyau. Cette hypothèse permettrait d'expliquer très simplement la relation établie par le même auteur entre le numéro atomique Z et la masse correspondante A, dans le cas des noyaux

stables. Pour l'auteur de la présente note, l'idée d'une concentration des protons à la surface des noyaux semble insoutenable. — L. BRÜNINGHAUS.

L'élément 61 de 55 h formé dans la scission; Inghram M. G., Hess D. C., Hayden R. J. et Parker G. W. (*Phys. Rev.*, 1947, 71, 743). — Les auteurs ont séparé chimiquement l'élément 61 des produits de scission afin de vérifier son assignement de masse et d'en étudier l'activité. Il résulte de cette étude que le nombre de masse est 149 et que la période est égale à 55 h. — L. Brüninghaus.

Note sur le radio-iode à longue vie; GLENDENIN L. E. et EDWARDS R. R. (Phys. Rev., 1947, 71, 742-743). — L'isotope radioactif de l'iode, de période 56 jours, signalé par Reid et Keston, a été observé par les auteurs dans un échantillon d'iode séparé d'une masse de tellure bombardée par des deutérons. Le mode de décroissance de cet isotope paraît être une pure capture d'électron orbital, sans accompagnement de particule ou de radiations \( \gamma \). On montre d'autre part que le nombre de masse de cet iode à longue vie est plus probablement 125 que 129 proposé par Reid et Keston. — L. Brüninghaus.

## PROPRIÉTÉS DES ATOMES. POIDS ATOMIQUES.

Thermodynamique nucléaire et gerbes; Agarwala B. K. et Singwi K. S. (Nature, 1947, 159, 816). — Étude du point de vue thermodynamique d'assemblages denses de noyaux, d'électrons, de nucléons et de positrons, à des températures pour lesquelles  $kT \sim mc^2$ . Tableau en fonction de l'énergie moyenne par particules (électrons ou mésons) et du nombre total d'électrons présents dans un noyau lourd correspondant à un nombre de masse de 200, du rapport r de la

concentration en mésons à la concentration en électrons. — P. Olmer.

Le nom de l'élément 23; VALLARTA M. S. et FREG A. A. (Nature, 1947, 160, 163-164). — La priorité de la découverte de l'élément 23 appartient à A. M. del Rio (1801). Cet élément devrait donc se nommer erythronium et non vanadium.

P. OLMER.

### STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES.

Forces entre les molécules de tétrahalogénures; HILDEBRAND J. H. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 727-736). - L'étude d'un certain nombre de propriétés physiques des tétrahalogénures permet d'établir les conclusions suivantes : 1º l'empêchement à la rotation est faible dans C Cl4 et CBr4 liquides, mais il augmente avec l'accroissement du rapport des rayons de l'atome central et des atomes d'halogènes; ce qui indique que les rayons de Van der Waals, ces derniers dans ces liquides sont nettement plus faibles que ceux indiqués par Pauling; 2º en dépit de cet empêchement à la rotation, les relations de solubilité peuvent être calculées avec précision au moyen des équations pour molécules sphériques, avec champs de force radiaux; 3º l'attraction entre molécules d'espèces différentes n'est pas influencée par l'espèce des orbites de liaison de l'atome central, mais est nettement influencée par le caractère ionique de la liaison; 4º l'anomalie apparente résultant du bas point d'ébullition et de la faible pression interne de Si Cl<sub>4</sub> est due à l'augmentation importante du volume moléculaire entre CCl4 et SiCl4; 5º la constante d'attraction est sensiblement proportionnelle au carré de la polarisabilité; 6º les fréquences Raman isotropes décroissent uniformément avec l'augmentation de la

distance  $M \longrightarrow X$ ;  $7^{\rm o}$  il n'est pas nécessaire de faire intervenir une résonance de double liaison pour expliquer les propriétés de Si  ${\rm Cl_4}$ . — R. Jacob.

Effets des liaisons entre chaînes et des chaînes branchées sur la constitution moléculaire des polymères de diènes; FLORY P. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2893-2899). — On étudie les mécanismes les plus probables de formation des liaisons entre chaînes au cours de la polymérisation des diènes et de leur effet sur la constitution et les propriétés physiques des polymères. On estime qu'il y a addition de radicaux libres sur les carbones non saturés des chaînes. On peut calculer la vitesse de cette réaction d'addition en fonction de la longueur des chaînes et établir le taux de transformation où apparaît la gélation. Ces liaisons entre chaînes ne sont pas disséminées au hasard. On établit les conditions dans lesquelles ces liaisons réduisent le nombre total de molécules plus vite qu'elles ne se forment. La distribution des poids moléculaires primaires, qui peut être faussée par ces liaisons, ne convient pas pour établir une relation directe avec les propriétés physiques les plus importantes. — R. JACOB.

## CONSTANTES PHYSIQUES DES CORPS.

Superconductivité et structure des hydrures et nitrures de tantale et de niobium; HORN F. H. et ZIEGLER W. T. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2762-2769). — Dans une série d'alliages intersticiels contenant le même métal parent, les températures de transition de superconductivité varient inversement avec les dimensions des paramètres de la maille cristalline, à condition que la structure cristalline reste inchangée. Cette loi se trouve confirmée dans le cas du tantale et du niobium, pour leurs hydrures. Ces derniers et les nitrures correspondants sont étudiés aux rayons X par diffraction. Le nitrure de niobium devient un superconducteur à 150,2 K, la température de transition la plus élevée notée à ce jour pour un superconducteur. Pour le nitrure de tantale, on n'a pu déceler de superconductivité au-dessus de 10,88 K, température la plus basse atteinte dans les présentes mesures. — R. JACOB.

Constantes de dissociation de guelgues perchlorates de phényltriméthylammonium substitués, dans le chlorure d'éthylène; effet de l'asymétrie des ions; Ramsey J. B. et Colichman. E. L. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3041-3044). — Les constantes de dissociation et les conductances des perchlorates des isomères, ortho, méta et para des chloro-, méthoxy- et méthylphényltriméthylammonium, dans le chlorure d'éthylène, à 25°, sont déterminées par la méthode de Fuoss-Kraus. Les valeurs trouvées sont en rapport avec l'effet du substituant sur l'intensité de la charge positive de l'atome d'azote du groupe N (CH<sub>3</sub>)3. Les groupes dérivés en ortho, donnent une dissociation plus élevée, résultant de l'action électrostatique entre le groupe ortho et le groupe N (CH3)3. Dans le chlorure d'éthylène, la dissociation est légèrement plus faible, du fait de la différence des moments dipôles des deux solvants.

Oxyisocyanates de silicium et oxyisothiocyanates de silicium; Forbes G. S. et Anderson H. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3048-3049). — Préparation de l'hexaisocyanatodisiloxane, de l'octoisocyanatotrisiloxane, de l'hexaisothiocyanatodisiloxane, par réaction entre les chlorosilanes et les sels d'argent des cyanates correspondants. On donne quelques constantes physiques de ces dérivés. Les oxyisocyanates sont très solubles dans l'acétone et le dioxane-1.4, tandis qu'ils sont peu solubles dans le benzène, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et l'éther éthylique, à l'encontre de la haute solubilité de l'isocyanate de silicium dans ces solvants.

Isothiocyanates de silicium méthylés. Réfractions moléculaires; Anderson H. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3049-3051). — Chacun des trois méthylchlorosilanes réagit avec l'isothiocyanate d'argent pour donner l'isothiocyanate de silicium alcoylé correspondant. Le triméthylisothiocyanate a un PF de -33°, un PE de 143°, une réfraction moléculaire de 40,2 mol. Pour le diméthyldiisothiocyanate, ces valeurs sont respectivement de 180, 2170 et 49°,9 mol. Pour le méthylthioisocyanate, elles sont respectivement de 72°, 267° et 70°,4 mol. On donne également d'autres constantes physiques : densité, tensions de vapeur, etc., de ces trois dérivés du silicium. — R. JACOB.

### PHYSIQUE CRISTALLINE.

Coefficients élastiques du troisième ordre dans les cristaux; Bhagavantam S. et Suryana-RAYANA D. (Nature, 1947, 160, 750-751). - Résultats déduits de la théorie des groupes et assignant à chaque classe cristalline un certain nombre de coefficients élastiques du troisième ordre permettant de rendre compte de ses propriétés physiques. Ce nombre est 56 pour les cristaux tricliniques et descend jusqu'à 8 pour les classes T et  $T_h$  et 6 pour  $T_d$ , O et  $O_h$ . P. OLMER.

Structures cristallines des benzènesulfonates de zinc et de magnésium; BROOMHEAD J. M. et Nicol A. D. I. (Nature, 1947, 160, 795). — La position de tous les atomes est déterminée par des synthèses de Fourier des projections de la densité électronique sur les axes b et c. Ces structures sont semblables à celle du p-toluènesulfonate de zinc déterminée par Hargreaves. Le noyau benzénique est plan et la distance moyenne entre les carbones est de 1,40 Å. - P. OLMER.

Relations entre les facteurs de structure; GILLIS J. (Nature, 1947, 160, 866). — Dans un cristal doué de centre de symétrie, les différents facteurs de structure ne sont connus qu'au signe près. Mais

les  $F_{kke}$  doivent satisfaire à certaines relations d'inégalité qui permettent dans certains cas de leur assigner leur véritable signe. Application au cas de l'acide oxalique. - P. Olmer.

Rejet des ions étrangers dans la croissance des cristaux uniques de chlorure de sodium à partir du sel fondu; Mc FEE R. H. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 856-861). — Étude du processus de purification qui se produit quand le cristal unique croît. Le rejet des ions potassium et cuivre de leur solution solide dans Na Cl est mesuré quantitativement par examen spectrographique de sections cylindriques de cristaux de Na Cl, auquel on a ajouté une quantité connue d'impuretés. La théorie de la distribution des impuretés dans la hauteur du cristal est dérivée en termes de la concentration initiale en impuretés, de la hauteur finale du cristal, et de la fraction de la concentration en impuretés dans la masse fondue incluse dans le cristal, cette dernière étant en quelque sorte le coefficient de purification. Les coefficients de purification sont donnés par des cristaux contenant du potassium et du cuivre, et ils sont reliés avec la vitesse de croissance des cristaux et le gradient de température, en vue d'obtenir les conditions conduisant à l'optimum de purification. - R. JACOB.

Polymorphisme du phosphore rouge; ROTH W. L., DEWITT T. W. et SMITH A. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2881-2885). — Le phosphore rouge amorphe par chauffage donne lieu à des transitions exothermiques irréversibles vers des modifications cristallines. L'analyse thermique, l'étude aux rayons X, et l'observation au microscope indiquent la présence de quatre, et probablement même de cinq, formes polymorphiques du phosphore rouge. En nourrissant des cristaux au moyen de vapeurs de phosphore, on a pu développer les formes triclinique, hexagonale et tétragonale des cristaux de phosphore rouge.

R. JACOB.

Relation entre l'ordre des liaisons et la distance des liaisons entre ions covalents; Bernstein H. J. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 284-289). — L'ordre des liaisons est de 0 pour les liaisons simples, de 1 pour les liaisons doubles et de 2 pour les triples liaisons, il peut également être fractionnaire. On peut établir entre cet ordre des liaisons et la distance entre les ions reliés par ces liaisons, une relation de la forme

$$R = R_1 \left[ \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^{\frac{p}{2}} \right],$$

où  $R_1$  est la distance en simple liaison, R celle pour un ordre p, n étant le principal nombre quantique des électrons de valence d'un atome engagé dans la liaison. Cette formule est adaptée pour les métalloides et les dérivés organiques du C. Les valeurs ainsi calculées pour les distances interatomiques sont presque identiques à celles relevées par Pauling, en pratique.

R. JACOB.

Rapport entre l'ordre de liaison, l'énergie de liaison et la longueur de la liaison; Gordy W. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 305-310). — L'ordre de liaison est lié à la longueur de la liaison par la relation simple

$$N = aR^{-2} + b,$$

où N est l'ordre de laison, R la longueur de la liaison et a et b des constantes caractéristiques de chaque paire d'atomes. Les résultats obtenus par le calcul agréent de façon satisfaisante avec les valeurs actuellement connues. Les constantes a et b sont données pour les liaisons BB, BC, BN, BO, CC, CN, CO, SC,NN, NO et OO.

De même pour l'énergie de liaison, on peut admettre l'équation

$$E = lR^{-2} + m.$$

où E est l'énergie de liaison, R la longueur de la liaison et m et l deux constantes caractéristiques des paires d'atomes et qui sont données pour les liaisons CC, CO, CN. — R. JACOB.

Sur le spectre de masse de l'hydrogène et du deutérium; Stevenson D. P. (J. Chem. Phys., 1947, 45, 409-411). — Sur la base d'hypothèses raisonnables en ce qui regarde la probabilité des transitions induites par chocs d'électrons de l'hydrogène et du deutérium, on calcule que l'intensité relative de H+ dans le spectre de masse de l'hydrogène doit être 2,3 fois plus grande que celle de D+ dans le spectre de

masse du deutérium, pour une ionisation par les électrons d'énergie inférieure à 35 V. Cette valeur est comparée aux valeurs expérimentales : 2,8 pour électrons de 22 V, 1,5 pour électrons de 30 V, 1,9 pour ceux de 50 V et 2,2 pour ceux de 100 V.

B JACOB

Carrés moyens des longueurs et rayons moyens des molécules à longues chaines non branchées avec empêchement de rotation interne; Taylor W. J. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 412-413). — Établissement de formules permettant les carrés moyens des longueurs et les rayons moyens des molécules à longues chaines non branchées, ayant n liaisons, chacune de longueur  $\sigma$ , avec un angle de valence  $\theta$  fixe entre chaque liaison, pour le cas où la rotation autour de chaque liaison est gênée par la même fonction de potentiel  $V(\phi)$ ,  $\phi$  étant l'angle de rotation, en supposant qu'il n'y a pas interaction entre les rotations.

Pour de grandes valeurs de n, ces formules sont :

$$|L^2\rangle = \sigma^2 \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right) \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right) n$$
 et  $|R^2| = \frac{1}{6}|L^2\rangle$ .

 $\alpha$  étant un paramètre, et  $\alpha = \cos \theta$ . — R. JACOB.

L'étude des produits intermédiaires au moyen du spectromètre de masse; Eltenton G. C. (J. Chem. Phys., 1947, **15**, 455-481). — Le présent travail comporte trois parties: 1º description de l'appareil et la méthode d'étude; 2º application de la méthode à la décomposition thermique de quelques hydrocarbures inférieures; 3º application de la méthode aux flammes basse pression.

Afin que les produits intermédiaires de vie courte puissent atteindre le faisceau d'électrons, on accouple une chambre à réaction à un spectromètre de masse du type Dempster. La présence de radicaux libres est marquée par une augmentation du courant ionique de la masse correspondante. La sensibilité de la méthode dépend de la différence entre le potentiel d'apparition des ions produits par le bombardement électronique des produits de réaction et le potentiel d'ionisation des radicaux libres. Les molécules excitées ne sont pas en nombre suffisant pour interférer sur les variations de courant.

Au moyen de cet appareil, on observe la formation de radicaux CH‡ dans la décomposition du méthane, dans celle du plomb tétraméthyle dans un courant d'hélium, en présence de certains gaz ou vapeurs comme agents de transport : oxygène, éthane, propylène, azote, oxyde nitrique. On observe également la formation des radicaux éthyle dans l'éthane, des radicaux allyles dans la décomposition du propylène, du radical CH² dans celle du diazométhane, mais on n'a pu observer C²H³ et H atomique. Dans la décomposition de l'éther méthylique, on a observé le radical CH³ O, qui est moins réactif et instable que CH³. Pour l'observation des radicaux de haute instabilité, il y aurait lieu de perfectionner encore l'appareillage.

Dans l'étude de la combustion du méthane, du propane et de l'oxyde de carbone, sous des pressions de 30 à 140 mm, en flammes oscillantes ou pulsations, on peut attribuer certaines zones ou phases du cycle oscillatoire ou pulsatif à des composés intermédiaires. On a ainsi mis en évidence les radicaux HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O,

CH<sub>2</sub>O, CHO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> et étudié leur formation en fonction de la température de la flamme. Le radical CH<sub>3</sub> est un produit chimique intermédiaire bien défini et ne résulte pas de la décomposition du méthane. Dans la flamme propane-oxygène, on a mis en évidence un composé de masse 16, on n'a pu établir s'il s'agissait de CH<sub>3</sub> ou de O atomique. — R. Jacob.

Étude magnétique du type de liaison existant dans quelques complexes du fer ferrique avec le pyrocatéchol sulfoné; Jones A. L. et Yeatts L. B. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1277-1280). — Dans les trois complexes fer-pyrocatéchol disulfoné: bleu complexe, violet complexe et rouge complexe, il semble que le fer possède cinq électrons non liés. Il s'ensuit que la liaison est essentiellement du type ionique, puisque le fer ferrique comporte le même nombre d'électrons non appareillés. On peut envisager une structure octaédrique pour le complexe. Discussion de la possibilité pour le fer du complexe de conserver un indice de coordination égal à 6.

R. JACOB.

Étude polarographique de la restriction de la tautomérie des amidines par la liaison hydrogène; Runner M. E., Kilpatrick M. L. et Wagner E. C. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1406-1410). — Étude des trois isomères de N-phényl-N'-nitrophényl acétamidine. Le groupe nitro de l'isomère ortho est plus facilement réduit que le groupe nitro des isomères méta et para, résultat confirmé par les hydrogénations catalytiques. La détermination des poids moléculaires montre que l'isomère para est plus associé que l'isomère ortho:

Ces différences peuvent s'expliquer par une chélation qui n'est possible que pour l'isomère ortho et qui constitue une stabilisation d'un des tautomères.

B. JACOR

Une théorie générale du mécanisme de la polymérisation des émulsions; HARKINS W. D. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1428-1444). — Il existe deux sortes de lieux où s'effectue la polymérisation : 1º ceux où de petites particules de polymère sont amorcées; 2º ceux dans lesquels la majeure partie du polymère est formée. Pour les premiers, on distingue : a. les particules de polymère formé à partir du monomère solubilisé par les micelles de savon de l'émulsion. Ces particules grossissent et la micelle de savon devient du savon adsorbé. Ces particules cessent de croitre au bout d'un certain temps et ne représentent que 13 à 20 pour 100 du polymère total formé; b. la phase aqueuse, dont l'importance croit au fur et à mesure que décroit la concentration en savon. Cette phase reste active jusqu'à ce que tout le monomère soit dissous dans le polymère.

Les deuxièmes lieux où se forme le polymère sont les particules de polymère lui-même. Ces particules formées dans les deux endroits cités : micelles de savon et phase aqueuse, dissolvent le monomère et la polymérisation s'effectue au sein de la particule

de polymère. — R. JACOB.

Analyse par diffraction des rayons X des diglycérides monoacides non saturés synthétiques; Daubert B. F. et Lutton E. S. (J. Amer.

chem. Soc., 1947, **69**, 1449-1451.) — Mode de préparation des diglycérides acides suivants: 1,3-dioléine, 1:3-dilinoléine, 1:3-dilinoléine, à un degré de pureté élevé, par action du 1-monotrityl glycérol sur les chlorures d'acides correspondants. Il n'existe qu'une seule forme polymorphique pour ces trois glycérides. Les constantes analytiques: point de fusion, indice de réfraction, poids moléculaire, indice d'iode, point de fusion du produit hydrogéné sont données. L'étude aux rayons X donne pour les espacements longs: 39,3 pour la dioléine, 45,2 pour la dilinoléine, 40,3 pour la dilinolénine, ce qui permet de les différencier nettement. — R. Jacob.

Études aux rayons X des glycérides. II. Analyse par diffraction des triglycérides triacides synthétiques; Sidhu S. S. et Daubert B. F. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1451-1453). — Préparation des triglycérides suivants: 1-stéaryl-2-palmityl-3-myristine, 1-palmityl-2-myristyl-3-laurine, 1-myristyl-2-lauryl-3-caprine, ces deux derniers étant préparés pour la première fois.

Ces composés sont examinés aux rayons X en vue de déterminer les espacements longs et courts. Dans l'état cristallin, ces triglycérides sont à double chaine. Pour le 1-myristyl-2-lauryl-3-caprine, la forme cristallisée dans un solvant est la plus stable.

R. JACOB.

Nature chimique des produits d'hydrogénation du charbon. I. Résolution initiale par chromatographie sur alumine; Neuworth M. B. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1653-1657). — Hydrogénation catalytique sous pression élevée d'un charbon de Pittsburgh, avec distillation concommitante des produits volatils. Ces produits sont séparés par chromatographie en quatre fractions caractéristiques selon leur teneur en carbures aromatiques et selon l'absence ou la présence d'oxygène, d'azote ou de soufre. Par étude du spectre d'absorption dans l'ultraviolet, et par analyse élémentaire, on a obtenu des renseignements sur la structure des composants de ces quatre fractions de poids moléculaire moyen égal à  $C_{17}H_{25}$ ,  $C_{22}H_{22}$ ,  $C_{22}H_{22}N_{0.5}O_{0.2}$  et  $C_{19}H_{21}ON_{0.5}$ . — R. Jacob.

Étude par diffraction électronique des isomères de la lewisite; Donohue J., Humphrey G. et Schomaker V. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1713-1716). — Par la diffraction électronique, l'examen des deux isomères de la β-chlorovinyldichlorarsine, montre que l'isomère bouillant à 190° sous 760 mm possède la configuration trans, tandis que l'isomère bouillant à 150° sous 760 mm a la structure cis. L'assignement des structures dépend de l'identification chimique des deux isomères comme étant des isomères β, car la possibilité que le deuxième isomère soit une α-arsine n'est pas exclue par lès données de diffraction électronique. Les distances interatomiques trouvées concordent avec celles de plusieurs dérivés. — R. Jacob.

La structure des hydrure et deutérure d'uranium; Rundle R. E. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1719-1723). — L'uranium forme un hydrine UH<sub>3</sub>, composé de composition définie, ayec un arrangement des atomes de métal ne se rapprochant pas de celui du métal lui-même et ayant des laisons métal-métal

absentes. Cet hydrure est cubique, avec  $a_0 = 6.631 \text{ Å}$ , avec 8 atomes d'uranium par maille. Pour le deutérine,  $a_0 = 6,620$  Å. On admet que les hydrogènes forment des ponts métal-hydrogène-métal dans la structure aux endroits où le pont contient un couple d'électrons pour les deux liaisons. Cette structure représente bien les propriétés physiques de l'hydrure et concorde avec la théorie proposée pour les structures avec déficience d'électrons. — R. JACOB.

Propriétés des polymères en fonction du degré de conversion. III. Poids moléculaire du GR-S polymérisé en cuves; WALL F. T. et BESTE L. F. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1761-1764). — Les poids moléculaires du GR-S polymérisé ont été déterminés en fonction du degré de transformation. Les poids moléculaires de transformation partielle ont été trouvés négatifs entre 61 et 74 pour 100 de transformation, ce qui indique une décroissance nette du nombre de molécules de polymère avec une augmentation de la transformation en poids. Cette vitesse négative de formation des molécules est attribuée à des liaisons transversales intermoléculaires. Au-dessus de 74 pour 100 de transformation, la formation de ces liaisons et la dégradation peuvent devenir importantes. R. JACOB.

Comparaison des rapports d'abondance des isotopes du fer terrestre et du fer météorique; VALLEY G. E. et Anderson H. H. (J. Amer. chem. Soc., 1947, **69**, 1871-1875). — Il n'y a pas de différences dans les proportions relatives des différents isotopes du fer dans des minerais d'origine terrestre et dans un certain nombre de météorites. - R. JACOB.

La structure du dibromure de tellure; Rogers M. T. et Spurr R. A. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2102-2103). — Nouvelle détermination de la structure du dibromure de tellure par la méthode de diffraction des rayons X. D'après les résultats obtenus, on estime la distance Te-Br à 2,51 Å, très voisine de celle trouvée par Grether, mais on trouve pour la molécule un angle Br-Te-Br égal à 98°, tandis que Grether avait trouvé une disposition presque linéaire avec un angle égal à 150°. — R. JACOB.

L'effet de la distribution du poids moléculaire sur le coefficient viscosité-concentration; DAVIS W. E. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1453-1457). — Des essais avec le nitrate de cellulose et des données antérieures sur le nitrate de cellulose et le polystyrène, montrent que la constante de pente de l'équation reliant la vicosité de la solution et la concentration, est une constante caractéristique pour un système soluté-solvant donné, et n'est pas sensiblement affectée par la distribution du poids moléculaire du corps

Dans quelques cas, où une pente beaucoup plus forte que la normale a été relevée, on attribue cette divergence à des variations de composition chimique de l'échantillon. — R. JACOB.

Nouvelle étude de l'hexaméthylènetétramine par diffraction électronique; Schomaker V. et SHAFFER P. A. Jr. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1555-1557). — Un nouvel examen de la vapeur d'hexaméthylènetétramine donne les valeurs suivantes : C-N = 1,48 Å, angle C-N-C = angle N-C-N = 109°5,C-H = 1,09 Å et angle H-C-H = 109,280.

R. JACOB.

Les spectres des p-diméthylaminochalcones et de leurs ions; Katzenellenbogen E. R. et Branch G. E. K. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1615-1619). — Spectres de bases libres, de premiers, seconds et troisièmes ions des deux isomères de la p-diméthylaminochalcone. Ces spectres sont comparés à ceux de la chalcone, de la p-diméthylaminobenzophénone et de la benzophénone. La discussion montre que les résultats confirment la théorie de Lewis-Calvin pour les bandes x et y. La double liaison CH = CH, le groupe p-diméthylamino et l'addition d'un proton à l'atome d'oxygène du groupe cétone ont un effet bathochrome. Le groupe p-diméthylaminium a un effet hypsochrome. La p-diméthylaminochalcone est une base plus faible que l'aniline, la 4' étant en outre plus faible que la 4. R. JACOB.

Les conductivités électriques des chlorures

d'ammonium quaternaire à longue chaine contenant des groupes hydroxyalkyles; RALSTON A. W., EGGENBERGER D. N., HARWOOD H. J. et DU BROW P. L. (J. Amer. chem. Soc., 1947, **69**, 2095-2097). — Mesure des conductivités équivalentes des chlorures de triméthyl-, 2-hydroxyéthyl-diméthyl-, di-(2-hydroéthyl)méthyl-, tri-(2-hydroxyéthyl)-, et 2,8-dihydroxypropyldiméthyl-ammonium et du triméthyloctadécylammonium. La substitution des groupes méthyle par les groupes hydroxyéthyle ne change pratiquement pas les conductivités ou la concentration de l'électrolyte au point critique de formation des micelles. R. JACOB.

La richmondite, une espèce minérale discréditée; Hutton C. O. (Nature, 1947, 159, 817). -En étudiant en sections polies des échantillons de richmondite, on s'est aperçu qu'il ne s'agissait pas d'un minéral homogène, mais d'un mélange de minéraux divers, tétraédrite, galène, blende, chalcopyrite, etc. P. OLMER.

Empilements les plus compacts de sphères identiques; Melmore S. (Nature, 1947, 159, 817). — En plus de l'assemblage cubique à faces centrées et de l'assemblage hexagonal compact, il existe quatre autre modes aussi denses dont on donne le mode d'empilement. — P. Olmer.

Trainées diffuses sur les clichés Laüe de cristaux de chlorure d'argent; Burgers W. G. et TAN KOEN HIOK (Nature, 1947, 159, 845-846). — Ces traînées avaient été tout d'abord attribuées à des perturbations du réseau cristallin, mais leur disparition lorsque le cristal est porté à basse température prouve bien qu'il s'agit, là encore, de traînées dues à l'agitation thermique. — P. Olmer.

Recristallisation d'un laiton à deux phases: Honeycombe R. W. K. et Boas W. (Nature, 1947, 159, 847-848). — Dans le cas de la déformation d'un alliage comportant deux phases à caractéristiques différentes, la phase ayant la limite élastique la plus faible subira la première une déformation physique. Il peut donc se produire une recristallisation dans une phase seulement. Étude d'un laiton à 60 pour 100 de cuivre et 40 pour 100 de zinc. On suit la recristallisation soit au microscope, soit aux rayons X. Variation de la recristallisation dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de l'élongation et de la température de recuit. Différences dans le cas d'alliages trempés ou refroldis entement. — P. Olmer.

Structure de l'austénite trempée dans les aciers ordinaires au carbone; Wrazej W. J. (Nature, 1947, 160, 93).— Cette structure ne doit pas être considérée comme cubique à faces centrées, mais comme une structure quadratique déformée et à faces centrées. Le caractère quadratique se manifeste dans l'élargissement et le dédoublement de certaines raies des clichés Debye-Scherrer. Relations avec la martensite. — P. Olmer.

Cristaux de titanate de baryum; KAY H. F. et RHODES R. G. (Nature, 1947; 160, 126-127). — Obtention de cristaux ayant jusqu'à 2 mm de dimensions linéaires. A la température ordinaire, les cristaux sont piézoélectriques et quadratiques, maclés suivant les plans (101) et (011). Au-dessus de 120°, les cristaux deviennent cubiques, groupe de symétrie  $P_m$ 3m, mais dans un certain intervalle de température au voisinage de 120°, les deux phases cubiques et quadratiques coexistent. Sensibilité des macles aux tensions électriques ou mécaniques. Instabilité des monocristaux véritables, propriétés ferroélectriques. — P. Olmer.

Croissance de « cristaux stimulés » et taux de nucléation au cours de la recristallisation de l'aluminium; Burgers W. G. (Nature, 1947, 160, 398-399). — Le taux de nucléation — nombre de nouveaux germes apparaissant par unité de volume et par unité de temps — augmentant avec le temps, il faut admettre un processus autocatalytique de stimulation s'étendant dans toute la masse. Des expériences semblent confirmer ce point de vue.

P. OLMER.

Durcissement thermique des cristaux de cadmium; SMITH C. L. (Nature, 1947, 160, 466-467).

— Ces cristaux montrent une augmentation de leur limite d'élasticité — de 5 pour 100 après une exposition de 4 à 5 mn à la température ordinaire. Autres facteurs intervenant dans ce phénomène, orientation et pré-déformation. — P. Olmer.

Structures cristallines du paradinitrobenzène et de la paranitraniline; Abrahams S. C. et Monteath Robertson J. (Nature, 1947, 160, 569). — Dans le premier corps, le plan des groupements NO<sub>2</sub> ferait un léger angle (5°) avec le plan du noyau benzénique, ou bien les distances N-O dans les groupements NO<sub>2</sub> ne seraient pas égales. Analogies de structure avec la p-nitranilline dont on donne la projection électronique sur le plan 010. — P. Olmer.

Structure cristalline du parabromochlorobenzène; Klug A. (Nature, 1947, 160, 570). — Le cristal est monoclinique, groupe de symétrie  $\frac{\mathbf{P}_{-1}}{a}$ ,

avec a=15,2, b=5,86, c=4,11 Å et  $\beta=113^\circ$ . Il n'y a que deux molécules dans la maille, or le groupe de symétrie correspond à 4 positions différentes. Il faut donc admettre une répartition statistique des atomes d'halogène dans la structure. On donne la projection électronique sur les plans ab et ac, ainsi que les coordonnées des atomes. Comme il faut s'y attendre on trouve pour distance carbone-halogène une valeur de 1,77 Å intermédiaire entre C-Cl(1,69) et C-Br(1,88 Å) P. Olmer.

Thermodynamique de la cristallisation dans les hauts polymères. I. Cristallisation induite par élongation; FLORY P. J. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 397-408). — Théorie de la cristallisation orientée dans les polymères étirés ayant une structure réticulaire, basée sur l'application de procédés mécaniques statistiques semblables à ceux utilisés dans la théorie de l'élasticité des caoutchoucs. On établit des expressions, qui, dans la limitation imposée par des hypothèses de simplification, relient la température de cristallisation commençante et l'élongation, le degré de cristallinité avec l'élongation de la température et la force de retrait à l'équilibre de cristallisation avec l'élongation à température constante. La réciproque de la température absolue de cristallisation commençante doit décroitre linéairement en simple fonction de l'élongation et du nombre moyen de fractions de chaine entre liaisons transversales. En accord avec la deuxième loi de la thermodynamique, l'équilibre de cristallisation abaisse la tension dans l'échantillon étiré. Des écarts apparents entre ces prévisions et des observations sont attribuées à un écart net de l'équilibre de cristallisation quand le polymère commence à cristalliser pendant l'élongation.

L'équilibre est mieux atteint si l'élongation a lieu à une température ne permettant pas la cristallisation, et qu'on laisse ensuite la cristallisation s'effectuer sous l'élongation fixe. Discussion sur l'augmentation de tension constatée quand la cristallisation commence pendant l'élongation. — R. JACOB.

La structure cristalline de l'iodate de sodium; NARAY-SZABO I. et NEUGEBAUER J. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1280-1283). — Structure orthorhombique, avec les indices suivants :  $a=5.75\,\text{Å}$ ,  $b=6.37\,\text{Å}$ ,  $c=8,10\,\text{Å}$ , z=4. Ces valeurs sont supérieures à celles du chlorate et du bromate de sodium. Étude des possibilités d'emplacement des ions. Il y a dans chaque maille 4 ions Na+, 5 ions I+ et 12 ions O-. Les radiations IO³ ont un groupe avec distance I-O égale à 2,05 Å et un groupe avec distance égale à 2,08 Å. Table des reflexions hkl diverses. — R. Jacob.

Oscillations anisotropiques dans les cristaux d'hexaméthylènetétramine; Shaffer P. A., Jr. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1557-1561). — La comparaison des spectres de rayons X obtenus à basse température avec ceux obtenus à la température ambiante indique l'existence de vibrations thermiques de rotation dans l'hexaméthylènetétramine cristallisée. Les amplitudes de structure calculées sur cette hypothèse sont en meilleur agrément avec les amplitudes observées pour la température ambiante que celles calculées sans utilisation d'un facteur de température pour la rotation. Pour l'hexaméthylène

cristallisée, on a C-N = 1,45  $\mathring{a}$  (soit 0,03  $\mathring{a}$  de moins qu'à l'état gazeux), angle C-N-C = 107°, angle N-C-N = 113,30°. — R. JACOB.

Structures cristallines du chlorure de triméthylplatine et du tétraméthylplatine; RUNDLE R. E. et STURDIVANT J. H. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1561-1567). — Détermination des paramètres des cristaux de chlorure de triméthylplatine et de tétraméthylplatine. Les cristaux sont isomorphes. Le côté de la maille est de 10,55 Å pour le chlorure et de

10,145 Å pour le dérivé tétraméthylé. Le chlorure de triméthylplatine est un tétramère avec des atomes de Cl et de Pt aux coins alternés d'un cube déformé. Trois groupes méthyle sont liés à chaque atome de Pt. Dans le tétraméthylplatine, la disposition est la même, le 4° groupe méthyle prenant la position du chlore. On trouve Pt-Cl = 2,48 Å, C'-Cl = 3,28 Å angle Pt-Cl-Pt = 99°. La plus courte distance Pt-Pt est de 3,73 Å pour PtMe<sub>3</sub>Cl et de 3,44 Å pour PtMe<sub>4</sub>. La distance Me-Me entre tétramères adjacents est de 4 Å. R. JACOB.

# CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE.

L'hydrogénation photosensibilisée au mercure (3p1) de l'éthylène; LE Roy D. J. et KAHN A. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 816-819). — L'hydrogénation sensibilisée au mercure est étudiée pour les températures de 42 à 320° C. Au-dessous de 200° C, les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Jungers et Taylor; l'énergie d'activation de la réaction  ${}_{2}C_{2}H_{5} = C_{2}H_{6} + C_{2}H_{4}$  est estimée être ≥ 1,2 kcal: mol. Au-dessus de 200° C, la formation de l'éthane s'accroît rapidement, correspondant à une énergie d'activation \( \geq \alpha \) 10,5 kcal: mol pour la réaction  $C_2H_5 + H_2 = C_2H_6 + H$ . La petite proportion de polymérisation qui existe, n'est pas influencée par la température, ce qui surprend un peu étant donné les basses énergies d'activation de ces réactions de polymérisation de l'éthylène. Il n'y a pas de données suffisantes pour suivre les variations du rapport éthane-butane. — R. Jacoв.

Théorie de la vitesse de combustion. II. La loi de la racine carrée pour la vitesse de combustion; TANFORD C. et PEASE R. N. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 861-865). — Établissement d'une équation pour la vitesse de combustion, basée sur l'hypothèse que la diffusion des particules actives (principalement des atomes d'H) sur le front de la flamme est le facteur commandant la combustion dans les brûleurs du type Bunsen. L'équation obtenue montre que la vitesse de combustion est proportionnelle à la racine carrée d'une expression dont le facteur le plus important est la somme des produits de la concentration d'un atome ou d'un radical sur le front de la flamme, par son coefficient de diffusion dans le gaz froid non brûlé, ceci pour tous les atomes ou radicaux libres entrant efficacement dans la combustion. Pour les flammes de combustion de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, les valeurs observées et calculées sont en concordance. La vitesse de combustion varie comme la racine quatri me de la pression.

R. JACOB.

Réactions de la pyrite de fer : décomposition thermique, réduction par l'hydrogène et oxydation par l'air; Schwab G. M. et Philinis J. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2588-2596). — Au moyen d'une balance à fléau, entièrement en verre, et placée entièrement dans le système de réaction, on suit les variations de poids d'échantillons de pyrites soumis à décomposition thermique, à la réduction par l'hydrogène, ou à la réduction par l'air. La décomposition thermique commence en certains points de la

surface homogène de la pyrite, jusqu'à ce qu'une fraction du sulfure ferreux se sépare comme phase nouvelle. L'interface créée occasionne une accélération autocatalytique de la réaction aux températures inférieures à 615°. L'énergie d'activation nécessaire est d'au moins 30 kcal: mol. La vitesse de réduction par l'hydrogène est proportionnelle à la quantité de pyrite restant à réduire, l'énergie d'activation est de 30 kcal: mol. L'oxydation par l'air donne surtout de l'oxyde ferrique, avec un peu de sulfate ferrique, en quantité décroissante avec l'augmentation de la température. La vitesse d'oxydation est indépendante de la température entre 400 et 500°, et dépend de la diffusion de l'oxygène dans la masse d'oxyde ferrique, diffusion gênée par la formation de sulfates. Avec le sulfure ferreux, le comportement est sensiblement le même. — R. JACOB.

La chaleur de formation et l'énergie libre de l'acide chloreux; Fontana B. J. et Latimer W. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2598-2599). — Les chaleurs de formation de ClO<sub>2</sub> et de l'acide chloreux sont respectivement de —17,18 et —13,68 kcal. Les énergies libres de formation de ClO<sub>2</sub> et de HClO<sub>2</sub> sont respectivement 2,90 et 0,23 kcal. — R. Jàcob.

Le mécanisme de la rupture par les alcalis des liaisons silicium-hydrogène : coefficients de température des vitesses de rupture de quelques trialcoylsilanes; Price F. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2600-2604). — Vitesses de réaction, énergies relatives et entropies d'activation à des températures voisines de 35 et 45° C, pour la scission des trialcoylsilanes au moyen de solutions alcooliques d'alcalis. La réaction est du premier ordre par rapport au silane, à l'hydroxyde et sans doute aussi par rapport à l'hydroxyde du solvant. L'hydrogène du trialcoylsilane se trouve séparé par action nucléophile de l'hydroxyle sur le silicium. L'ion hydrogène ainsi séparé est accepté par un proton du solvant. La réaction est réduite par l'augmentation de volume des groupes alcoylés attachés au silicium et de celui du groupe attaché à l'hydroxyde du solvant. L'augmentation du volume du groupe alcoylé dans le silane augmente l'entropie et l'énergie libre d'activation de scission de la liaison Si-H. — R. JACOB.

L'analyse des mélanges d'amines aliphatiques : dosage des amines aliphatiques tertiaires en présence d'amines primaires, secondaires et d'ammoniaque; Wagner C. D., Brown R. H. et

Peters E. D. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2609-2610). — La méthode de Blumrich et Bandel, qui acétylent l'ammoniaque et les amines primaire et secondaire, ne convient pas pour tous les mélanges d'amines, notamment dans le cas oû l'on se trouve en présence d'amines secondaires aliphatiques avec empêchement stérique. Il est nécessaire d'avoir recours à une acétylation plus énergique : on opère à reflux pendant 1 h, et en présence d'un peu d'acide acétique pour éviter la destruction partielle de l'amine tertiaire. Celle-ci est titrée potentiométriquement dans le mélange. L'eau et l'ammoniaque n'interfèrent pas. — R. Jacob.

Calcul des chaleurs d'isomérisation et des différences des chaleurs de vaporisation des isomères, pour les hydrocarbures paraffiniques; WIENER H. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2636-2638). - Avec les mêmes paramètres permettant de calculer les points d'ébullition des carbures saturés isomères : indice de polarité et somme des distances entre les paires d'atomes de C des molécules, on peut calculer les chaleurs d'isomérisation et de vaporisation des isomères saturés à chaines, branchées. Les valeurs S calculées pour les 33 paraffines liquides, de C<sub>5</sub> à C<sub>8</sub>, sont approchées à ±0,31 kcal: mol pour les chaleurs d'isomérisation, et à ±0,038 kcal: mol pour les chaleurs de vaporisation. On calcule les valeurs probables des propriétés thermochimiques des 35 nonanes. — R. JACOB.

La réaction du charbon avec l'oxygène en présence de la soude aqueuse. Effet de la méthylation avec le sulfate diméthylique; Yohe G. R. et Blodgett E. O. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2644-2648). - Huit charbons allant du lignite à L'anthracite, ainsi que leurs dérivés méthylés obtenus par action du sulfate diméthylique, sont soumis à l'oxydation par l'oxygène en présence de 5 pour 100 de Na OH à 100° C. Certains charbons sont susceptibles de se méthyler appréciablement. La méthylation, en règle générale, réduit l'oxydation mais ne la supprime pas. La réduction de l'oxydation est surtout sensible avec les charbons avec beaucoup de matières volatiles. La protection assurée par les groupes méthoxy introduits varie en raison inverse de la teneur en oxygène des charbons. Pour les charbons bitumineux avec des teneurs moyennes ou basses en matières volatiles, la méthylation n'a pratiquement pas d'effet. — R. JACOB.

La préparation et quelques propriétés des hydrures des éléments du quatrième groupe du système périodique et de leurs dérivés organiques; Finholt A. E., Bond A. C. Jr, Wilzbach K. E. et Schlesinger H. I. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2692-2696). — On peut préparer aisément les hydrures de silicium, de germanium et d'étain et leurs dérivés alcoylés ou arylés par action de l'hydrure de lithium aluminium sur les halogénures de silicium, de germanium ou d'étain, en présence des éthers. On peut utiliser aussi parfois l'hydrure de lithium, mais il réagit moins vite et donne des rendements moins élevés. L'hydrure de sodium ne donne pas de réaction analogue, à moins que l'on

ajoute du chlorure d'aluminium au mélange réactionnel. Propriétés physiques et chimiques des éthyl-, diéthyl-, n-propyl, di-n-propyl-, n-butyl- et benzylsilanes, des mono-, bi- et triméthyl stannanes.

R. JACOB.

Bromures inférieurs anhydres du celtium; Schumb W. C. et Morehouse C. K. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2696-2697). — On prépare le tétrabromure anhydre en faisant agir des vapeurs de Br sur le dioxyde de celtium en mélange avec du C de sucre à 700-800° C. Par réduction à l'hydrogène, on obtient le tribromure, qui par chauffage sous vide à plus de 300° C, se dissocie en dibromure noir non volatil et en tétrabromure. Au-dessus de 400°, le dibromure se dissocie à son tour en celtium métallique et tétrabromure de celtium. Les bromvres des valences basses du celtium, comme ceux du zirconium, réagissent avec l'eau pour libérer de l'hydrogène et oxyder le celtium à l'état tétravalent. — R. Jacob.

La théorie du non-équilibre des vitesses absolues de réaction; Zwolinski B. J. et Eyring H. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2702-2707). — Kramers a utilisé la théorie classique de diffusion mécanique pour trouver les possibilités d'applications de la théorie des vitesses absolues de réaction pour le calcul des vitesses de réactions chimiques. Dans le présent travail, cette possibilité d'application est étudiée en fonction de la nature quantifiée des niveaux d'énergie moléculaire. Les résultats sont en concordance avec ceux de Kramers. L'essai de la théorie des vitesses de réaction aux cas plus compliqués, avec plus de quatre niveaux d'énergies, montre qu'il y a lieu de réaliser des améliorations de cette théorie. — R. Jacob.

Préparation et propriétés des protéines du sérum et du plasma. XV. Quelques facteurs influençant le dosage quantitatif du fibrinogène; Morrison P. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2723-2731). — La quantité de fibrine obtenue par action de la thrombine sur le fibrinogène, et sa modification dans diverses conditions de concentrations et de pH sont déterminées en présence de certaines autres protéines. Au pH 6,3, on a un rendement quantitatif pour des concentrations de fibrinogène comprises entre 0,5 et 2g:l, et pour des concentrations en thrombine de 0,05 à 0,2 unités : cm3. Pour des concentrations plus fortes ou plus faibles, le rendement en fibrine est plus faible. Les quantités d'autres protéines entraînées varient largement avec leur nature, elles sont pratiquement nulles avec l'albumine du sérum, et atteignent 10 à 25 pour 100 avec certaines lipoprotéines. Certains composants du plasma peuvent introduire une erreur appréciable dans le dosage du fibrinogène du plasma. L'entraînement est favorisé par la formation d'un grumeau fin, il est surtout de nature physique. On donne les conditions opératoires pour réduire au minimum l'entraînement.

R. JACOB.

Théorie et cinétique de l'oxydation spécifique.

I. La réaction manganèse trivalent-oxalate;

DUKE F. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2885-2888).

— Étude de la cinétique de l'oxydation spécifique

des glycols et composés connexes, en se basant sur la théorie que la réaction lente qui a lieu est due à la dissociation de un ou plusieurs complexes de coordination intermédiaires formés. Dans le cas de l'oxalate de sodium et du manganèse trivalent, on met en évidence deux complexes  $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$  et  $[Mn(C_2O_4)(H_2O)_4]^+$  qui justifient cette théorie. L'énergie d'activation de la réaction est de 25 kcal environ, c'est-à-dire inférieure de 25 à 40 kcal à celle nécessaire pour briser la liaison C—C dans l'acide oxalique. Cet abaissement de l'énergie est dû justement à cette coordination dans le complexe. — R. Jacob.

Cinétique de la décomposition de l'acide trichloracétique dans les mélanges eau-formiamide: Cochran C. N. et Verhoek F. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2987-2988). — La vitesse de décomposition de l'acide trichloracétique est mesurée à 60°, pour des solutions contenant de 0 à 90 pour 100 de formiamide, et à 50 et 70° pour quelques concentrations seulement, en vue de calculer les énergies d'activation. La réaction de décomposition est du premier ordre. La vitesse croît uniformément avec l'accroissement de la teneur en formiamide, sans maximum dans la zone étudiée. L'énergie d'activation décroît avec l'accroissement de la teneur en formiamide. Les variations de vitesse de décomposition et d'énergie d'activation sont attribuées à l'abaissement du degré de solvatation de l'acide quand la teneur en eau du solvant décroît. — R. JACOB.

Théorie et cinétique de l'oxydation spécifique. II. La réaction périodate-glycol; Duke F. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3054-3055). — L'oxydation du glycol par le périodate s'effectue avec formation intermédiaire d'un composé de coordination comprenant les agents d'oxydation et de réduction. L'énergie d'activation est de 30 à 40 kcal, inférieure à celle que l'on pourrait déduire de la rupture de la liaison C-C du glycol, cet abaissement est imputable à la coordination. Détermination des pseudo-constantes de l'équilibre. — R. Jacob.

Mécanisme de la réaction acétophénone-iodepyridine; Pearson R. G. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3100-3103). — Les constantes de vitesse pour la réaction de l'iode avec l'acétophénone et la pyridine en solutions aqueuses, à 20 et 25°, et pour celle du cathion phénacylpyridinium avec l'iode et la pyridine en solutions aqueuses à o° ont été mesurées. La vitesse de réaction de la cétone avec la pyridine et l'iode est indépendante de la concentration en iode, et dépend de l'énolisation catalysée normale de la cétone. La réaction de l'iode avec le cathion phénacylpyridinium s'effectue en une monohalogénation rapide, suivie d'une dihalogénation plus lente, puis de la scission en diiodure de N, N'-méthylènedipyridinium et acide benzoïque. La polyhalogénation du sel quaternaire est un processus réversible en l'absence d'eau. - R. JACOB.

Le mécanisme des processus initiés par les atomes excités. III. Réactions photosensibilisées des hydrocarbures; Laidler K. J. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 712-726). — Les réactions photosensibilisées des hydrocarbures sont discutées selon le schéma

suivant la réaction, dans lequel A\* indique l'atome sensibilisant et MH<sub>2</sub> l'hydrocarbure :

La première et la cinquième réactions sont suivies de polymérisation. On établit pour la vitesse d'amortissement, la vitesse de formation de M et la vitesse de polymérisation, des expressions en fonction des constantes de vitesse initiales. On étudie la réaction de l'éthylène en présence du mercure, du cadmium et du zinc (triplets), du zinc et du cadmium (singlet), du sodium 2 P; du butadiène, du propylène, de l'isoprène, de l'isobutène, des butènes 1 et 2 en présence du mercure (triplet). L'influence de la température et le comportement cinétique général sont examinés. On arrive aux conclusions suivantes: 10 la force de la liaison C-H dans l'éthylène est de 100 kcal; 2º l'acétylène excité par le triplet du mercure possède une énergie d'excitation de 10-30 kcal; 3º la conversion d'une large part de l'énergie électronique en énergie de vibration s'accomplit avec difficulté, le processus prenant place plus aisément quand une partie de l'énergie peut être prélevée comme énergie électronique de la molécule de collision. — R. JACOB.

Vitesse de l'onde de détonation autour du point d'initiation dans les explosifs brisants; Shepherd W. C. F. (Nature, 1947, 160, 92-93). — Critique des conclusions de Weibull (ibid., 1947, 159, 402). — L'initiation de la détonation dans une charge d'explosif est régie par différents facteurs, notamment par la sensibilité de l'explosif et la puissance de la source initiante. De plus, dans le cas des explosifs cristallisés (ex. le T. N. T.) la vitesse de détonation peut dépendre de la dimension des cristallites et de leur orientation mutuelle. — P. Olmer.

Flammes de gaz inhabituelles; David W. T. et Mann J. (Nature, 1947, 160, 229-230). — Expériences réalisées sur des flammes de mélanges d'air et d'hydrogène contenant moins de 20 pour 100 d'hydrogène. Mesures des températures par couples thermoélectriques et tracé des surfaces équitempératures. Avant l'obtention d'un état de régime, la flamme présente des particularités intéressantes, notamment en certains points, les températures sont nettement plus faibles qu'après le régime d'équilibre. La cause en serait due non à la formation de peroxyde d'hydrogène, mais à la formation de liaisons temporaires des molécules d'eau. — P. Olmer.

Propriétés des explosifs liquides; Vines R. G. (Nature, 1947, 160, 400-401). — Expériences réalisées sur de minces couches du liquide explosif, maintenues entre deux surfaces planes de cuivre sur lesquelles on étudie par la suite les dégâts produits. Un tambour à enregistrement photographique permet d'évaluer la vitesse de propagation de l'explosion. Lifférents stades caractérisés, initiation, onde de détonation, etc. P. Olmer.

Propagation de la détonation dans les explosifs puissants; MITCHELL D. et PATERSON S. (Nature, 1947, 160, 438-439). — Expériences poursuivies sur le T. N. T. et la nitroglycérine. La vitesse de détonation n'est pas fonction uniquement du type d'explosif, mais également des conditions physiques d'emploi. De plus, l'onde de détonation tend en général vers la forme sphérique, si bien que les perturbations initiales, dues à la forme de la cartouche et du détonateur tendent à disparaître. Étude des caractéristiques des photographies obtenues. — P. Olmer.

Évaluation des coefficients de vitesse de polymérisation. I. Photopolymérisation directe de l'acétate de vinyle; Burnett G. M. et Melville H. W. (Proc. roy. Soc., 1947, 189, 456-480). — Les trois réactions fondamentales contrôlant la rapidité d'un processus de polymérisation en chaine sont : (a) réaction de départ, (b) réaction de croissance et (c) limitation de la croissance.

Jusqu'ici l'analyse cinétique a utilisé deux valeurs mesurables; à savoir : (i) le rendement global de la réaction et (ii) le taux de démarrage. Le rapport de (i) à (ii) donnera la longueur de la chaîne codétique, qui dans plusieurs cas est égale au degré de polymérisation du polymère. Il reste cependant trois inconnues, et jusqu'à ce que l'on puissse mesurer un troisième paramètre, l'analyse ne peut être poussée plus loin. Parmi ces paramètres la valeur des croissances individuelles ainsi que les coefficients de limitation ne peuvent être obtenus. Le troisième paramètre qu'il faudrait pouvoir mesurer est la concentration stationnaire du polymère actif. Si ce problème est résolu, on peut alors calculer en molécules, litres et secondes la valeur du coefficient de croissance et par suite de chiffrer la tendance d'une molécule à polymériser eu égard à un mécanisme donné. Il serait alors possible de voir plus clairement comment la constitution atomique affecte la réactivité. Des renseignements analogues sur le coefficient de limitation deviennent utilisables automatiquement. Des mesures précises de la longueur de la chaîne cinétique, c'est-à-dire du nombre d'unités monomères polymérisées pour chaque molécule initialement active permettent de transposer la réaction à déceler dans le cas où la longueur de la chaîne est plus grande que le degré de polymérisation.

Cet article décrit une méthode précise permettant de résoudre quantitativement tous ces problèmes dans le cas de la polymérisation de l'acétate de vinyle liquide pur. — J. L. SACONNEY.

Évaluation des coefficients de vitesse de polymérisation. II. Polymérisation de l'acétate de vinyle photosensibilisé par le peroxyde de benzoïle; Burnett G. M. et Melville H. W. (Proc. roy. Soc., 1947, 189, 481-493). — Les résultats obtenus dans la photopolymérisation directe de l'acétate de vinyle permettent de penser, bien que l'on n'en ait aucune preuve, que le porteur de la chaîne est un radical libre.

En ajoutant du peroxyde de benzoïle au monomère et en éclairant, tout en maintenant la température de telle façon que la réaction ne soit pas catalysée par la chaleur, on a constaté qu'il se développait une réaction photosensible. Si l'on peut établir la similitude entre la réaction du radical et la réaction photosensible, cela revient à établir la preuve que le porteur de chaîne est un radical libre.

L'action du peroxyde de benzoïle provoque probablement la formation de radicaux libres suivant l'équation

$$C_6 H_5 CO.O.O.OC.C_6 H_5$$
  
 $\rightarrow C_6 H_5 - + C_6 H_5 COO - + CO_2.$ 

L'un ou l'autre de ces radicaux libres est alors capable de déclencher une chaîne de polymérisation. Si l'on peut établir une similitude dans les cinétiques de la réaction catalysée thermiquement et de la réaction sensibilisée, il est évident que cette dernière est alors aussi due à un radical libre.

En outre on pourra établir de cette façon l'identité des mécanismes de réaction. Il n'est pas possible de faire directement cette comparaison, car la réaction catalysée thermiquement a une période d'induction trop longue. — J. L. SACONNEY.

Évaluation des coefficients de vitesse de polymérisation. III. Influence du milieu sur la polymérisation; Burnett G. M. et Melville H. W. (Proc. roy. Soc., 1947, 189, 494-507). — Les cinétiques de photopolymérisation de l'acétate de vinyle en solution dans l'acétate d'éthyle et l'hexane normal ont été examinées en vue d'étudier l'influence du milieu sur le cours de la réaction.

Les solutions dans l'acétate d'éthyle dissolvent les polymères de telle sorte que le cours de la réaction est semblable à celui du monomère pur.

Avec l'hexame normal, le polymère est précipité et l'on observe un considérable effet de « gel ».

Dans les deux cas la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du monomère et à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

Dans les solutions à l'acétate d'éthyle, l'énergie d'activation est de 4,42 kcal : mol.-g.

Dans l'hexame normal, la valeur trouvée est de 1,30 kcal : mol.-g. — J. L. SACONNEY.

Énergie de liaison des noyaux très légers; FRÖLICH H., HUANG K. et SNEDDON I. N. (Proc. roy. Soc., 1947, 191, 61-82). — Dans cette étude, on utilise l'interaction statique de Moller-Rosenfeld pour calculer approximativement les énergies de liaison des noyaux H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, He<sub>3</sub> et He<sub>4</sub>. Les valeurs de la masse du méson et des deux autres paramètres nécessaires sont déterminées par comparaison avec les énergies de liaison observées pour le noyau H<sub>3</sub> et pour les états simples et triples du deutéron.

La masse du méson ainsi déterminée se trouve être entre 210 et 220 masses d'électrons, ce qui est en bon accord avec les mesures de rayons cosmiques. L'énergie de laison de He<sub>3</sub> calculée à partir de la différence des énergies H<sub>3</sub>-He<sub>3</sub> se trouve aussi en bon accord avec la valeur observée.

L'énergie de liaison théorique de He<sub>4</sub> est moindre que la moitié de la valeur observée; on suppose qu'il existe dans ce noyau une interaction additionnelle à plusieurs corps. — J. L. SACONNEY.

Calcul des constantes d'équilibre pour les réactions d'échange des isotopes; BIGELEISEN J. et GOEPPERT MAYER M. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 261-267). — La séparation chimique des isotopes étant un effet quantique mécanique, on peut calculer directement la différence d'énergie libre des deux molécules isotopiques. Au moyen de tables numériques et en introduisant certaines méthodes d'approximation, telles que l'omission de l'interaction possible entre la rotation et la vibration et de la non harmonicité des vibrations, on peut calculer rapidement les constantes d'équilibre si l'on connaît les changments de fréquence de la substitution des isotopes. Exemples numériques pour les échanges :

Calcul de l'énergie d'activation pour la racémisation du 2.2'-dibromo-4.4'-dicarboxydiphényle; WESTHEIMER F. H. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 252-260). — Calcul de l'énergie d'activation pour la racémisation au moyen des constantes de force connues et de la valeur de la répulsion de Van der Waals entre les substituants en ortho des dérivés du diphényle. Pour le 2,2'-dibromo-4,4'-dicarboxydiphényle, la valeur de cette énergie d'activation est de 18 kcal : mol. Discussion des erreurs probables sur cette valeur : on peut admettre que l'erreur probable est seulement de 4 kcal : mol. La racémisation comprend une distortion des angles des molécules et des tensions dans les diverses liaisons, obligeant les substituants en position ortho à se rapprocher l'un de l'autre de telle sorte que la distance entre eux est moindre que la somme de leurs rayons de Van der Waals.

R. JACOB.

L'entropie de mélange des mélanges liquides binaires; Wood S. E. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 358-363). — Étude des trois facteurs intervenant dans l'excès d'entropie de mélange de solutions binaires, savoir : volumes relatifs des molécules, distribution spatiale des molécules par rapport à une molécule de référence donnée, manque de dispersion de la distribution d'orientation des molécules autour d'une molécule de référence. Parmi eux, la distribution spatiale, qui dépend de l'énergie de mélange, est le plus petit, elle donne une valeur négative pour l'excès d'entropie et devient nulle pour une dilution infinie. L'effet de la différence des molécules des deux composants est positif et il peut être important. Mais l'effet le plus grand est celui de la distribution de l'orientation. Une estimation de ce manque de dispersion pour les composants purs est obtenue par la différence des entopies de vaporisation des composants et de celle de l'argon, sous des conditions identiques. Cette différence est positive et est comparable, dans l'ordre de grandeur tout au moins, aux excès d'entropie moléculaire partielle de mélange à pression constante et pour une dilution infinie, pour les six mélanges linaires de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CCl<sub>4</sub>, cyclohexane et méthanol. Le comportement individuel de chaque solvant est évident

et est conforme à sa structure moléculaire. La contribution à l'excès d'entropie à dilution infinie par le changement de la distribution dans l'orientation tient à deux effets: 1º la distribution d'orientation du corps dissous devient complètement désordonnée; 2º la distribution d'orientation est changée par substitution de molécules entre le corps dissous et le solvant.

Concentrations d'équilibre en atomes et radicaux libres dans les flammes d'oxyde de carbone et rapport avec les vitesses de combustion; TANFORD C. et PEASE R. N. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 431-433). — Calcul des concentrations d'équilibre des radicaux hydroxyles et des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans les flammes d'oxyde de carbone, en fonction de la température de la flamme, mesurée par une modification de la méthode de Lewis et von Elbe. Rapports existant entre la vitesse de combustion et les concentrations en hydroxyles, oxygène et hydrogène: seule la concentration en hydrogène a une influence nette sur la vitesse de combustion, les hydroxyles n'influent que très peu et l'oxygène pas du tout. Les résultats avec l'hydrogène sont en accord avec ceux de Jahn, utilisant la méthode au brûleur Bunsen. R. JACOB.

Théorie de la vitesse de combustion, I. Température et concentrations en radicaux libres au voisinage du front de la flamme; importance relative de la conduction de la chaleur et de la diffusion; Tanford G. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 433-439). — On a admis précédemment que les atomes d'hydrogène jouaient un grand rôle dans la combustion, aussi fait-on une étude de l'importance relative que jouent la conduction de chaleur et la diffusion dans l'établissement des concentrations en atomes d'hydrogène au voisinage du front de la flamme. Les équations différentielles déterminant la transmission de la chaleur et le transport de la matière sont établies par l'auteur, et calculées par deux mélanges types, l'un contenant de l'oxyde de carbone humide, l'autre de l'hydrogène. Il est établi que la température baisse rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du front de la flamme, et que la concentration d'équilibre des atomes d'hydrogène, étant une exponentielle négative de cette température, baisse encore plus rapidement. D'autre part, la concentration locale, non en équilibre, des atomes d'hydrogène, due à la diffusion dans les gaz imbrûlés, baisse lentement avec la distance. La diffusion joue donc un rôle plus grand que la transmission calorifique. — R. JACOB.

Séparation des isotopes de l'azote par réaction d'échange entre l'ammoniaque et les solutions de nitrate d'ammonium; Kirshenbaum I., Smith J. S., Crowell T., Graff J. et McKee R. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 440-446). — Le facteur de fractionnement pour l'échange entre l'ammoniaque et le nitrate d'ammonium est déterminé en fonction de la teneur en ammoniaque dissoute. On trouve que pour une solution contenant 59,3-59.6 pour 100 de nitrate d'ammonium, on a  $\alpha=-0.029~M+1.034$ ,  $\alpha$  étant le facteur de fractionnement à  $25^{\circ}$ C, et M le rapport molécules de  $NH_3$ : molécules de  $NH_3$  + molécules de  $NH_4$   $NO_3$  dans la solution. D'après ces données, la

constante d'équilibre pour la réaction d'échange

$$N^{14}H_{4}^{+}(sol) + N^{15}H_{3}(gaz)$$
  
 $\Rightarrow N^{15}H_{4}^{+}(sol) + N^{14}H_{3}(gaz)$ 

est de 1,034, tandis que celle de la réaction

$$N^{14}H_3 (sol) + N^{15}H_3 (gaz)$$
  
 $\Rightarrow N^{15}H_3 (sol) + N^{14}H_3 (gaz)$ 

est de 1,005. On a déterminé, pour les solutions ammoniaque-nitrate d'ammonium, les densités et les tensions de vapeur en fonction de la concentration en ammoniaque. — R. JACOB.

Fluoroisocyanates de silicium; Forbes G. S. et Anderson H. H. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1241-1242). — L'isocyanate de silicium réagit avec le fluorure d'antimoine en l'absence de catalyseur pour donner les trois fluoroisocyanates. Sous pression réduite, on favorise la production du fluorotriisocyanate. Les P. E. respectifs des tri-, bi- et monoisocyanates sont de 134°3, 68,6° et — 6°, soit une vingtaine de degrés au-dessus des chiffres prévus. Les points de fusion, les densités, les indices de réfraction et la réfraction moléculaire sont également donnés. Ces fluoroisocyanates de silicium sont miscibles avec un certain nombre de solvants organiques, mais avec le sulfure de carbone, la solubilité décroit avec le nombre d'atomes de fluor. — R. Jacob.

Forme généralisée de la loi de vitesse de réaction pour les réactions homogènes; BRINKLEY S. R. et Weller S. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1319-1321). — Une loi de la vitesse de réaction, non limitée à la pression constante ou au volume constant, est obtenue pour les réactions homogènes isothermiques dans les systèmes idéaux. Cette loi peut s'appliquer aux systèmes en écoulement, dans lesquels la diffusion est négligeable, à condition que la dérivée du temps soit considérée comme la dérivée du temps total d'Euler. Les modifications, qui seraient nécessaires au cas où le système ne serait pas isothermique ou au cas où la diffusion ne serait pas négligeable, sont présentées. — R. Jacob.

Application du principe de la pile de concentration aux études cinétiques. II. Oxydation de l'acide oxalique par le sulfate cérique; Ross R. D. et Swain C. G. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1325-1326). — On peut appliquer la technique de la pile de concentration pour mesurer la vitesse d'une réaction d'oxydation-réduction seulement lorsque la substance en dosage ne peut former de complexe avec un autre produit ou un réactif. L'oxydation de l'acide oxalique par le sulfate cérique est une réaction bimoléculaire quand il n'y a pas formation de complexe. Au cas contraire, le principe de la pile de concentration ne peut être appliqué, étant donné l'absence de données sur les complexes d'oxalaté cérique.

R. JACOB.

Dissociation des composés d'addition du triméthylbore avec les éthylamines. Configuration des éthylamines; Brown H. C. et Taylor M. D. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1332-1336). — Étude de la dissociation en phase vapeur des composés d'addi-

tion du triméthylbore avec les mono-, bi- et triéthylamines. Tensions de vapeur, degré de dissociation et constante de dissociation pour les deux premiers dérivés du triméthylbore, le dernier étant trop fortement dissocié pour être étudié. Étude de la structure des dérivés du triméthylbore; les changements observés dans les valeurs des chaleurs de formation, de l'entropie, peuvent s'expliquer par des nécessités stériques opposant la molécule de triméthylbore et les groupes éthyle des amines. — R. Jacob.

Chaleurs de polymérisation. III. Styrène et styrènes substitués; Tong L. K. J. et Kenyon W. O. (*J. Amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 1402-1405). — Le calorimètre isothermique présente une petite perte de chaleur trop importante pour l'étude de monomère se polymérisant lentement. Il faut lui appliquer une méthode pour déterminer cette perte de chaleur et en tenir compte. Les chaleurs de polymérisation du styrène et des styrènes substitués croissent linéairement avec la concentration en catalyseur. Par extrapolation, on trouve pour une concentration nulle en catalyseur, les valeurs suivantes pour les chaleurs de polymérisation à 76°8 : styrène 16.1kcal : mol, o-chlorostyrène 16,4, p-chlorostyrène 16,0, 2,5-dichlorostyrène 16,5, éthylvinylbenzène 16.3. Les variations de cetté chaleur de polymérisation en fonction de la concentration en catalyseur sont dues peut-être à des réactions secondaires, y compris une oxydation. - R. JACOB.

L'interaction du peroxyde d'hydrogène et de l'acide hypochloreux en solutions acides contenant des ions chlorure; Connick R. E. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1509-1514). — Aux concentrations élevées en HCl, le mécanisme de la réaction est le suivant :

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{H}_2\,\mathrm{O}_2^{\scriptscriptstyle \circ} + \mathrm{Cl}_2 & \rightleftharpoons & \mathrm{H}^+ + \mathrm{Cl}^- + \mathrm{H}\,\mathrm{OO}\,\mathrm{Cl}, \\ \\ \mathrm{H}\,\mathrm{OO}\,\mathrm{Cl} & \to & \mathrm{O}_2 + \mathrm{H}^+ + \mathrm{Cl}^-. \end{array}$$

Aux concentrations supérieures à i M, la vitesse de décomposition de HOOCl est la vitesse dominante, tandis qu'aux acidités plus faibles la première réaction est dominante. Les constantes thermodynamiques de cette réaction sont données.

Aux concentrations de l'ordre de 10-4 M, où le chlore est hydrolysé en acide hypochlorure, le mécanisme devient :

la vitesse déterminante étant celle de la deuxième équation, dont on donne les constantes.

Aux concentrations de l'ordre de 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-8</sup>, un troisième mécanisme se produit en surplus.

R. JACOB.

Les composés d'addition des tétrachlorures du groupe IV a avec le diphényléther et l'anisol; Sisler H. H. et Cory J. C. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1515-1519). — Étude des systèmes de l'anisol et du diphényléther avec les tétrachlorures de carbone, silicium, germanium et d'étain, pour toutes concentrations. Le tétrachlorure de carbone ne donne pas de composés avec l'un ou l'autre de ces éthers.

Il existe vraisemblablement des composés du diphényléther avec les trois autres tétrachlorures, de formule vraisemblable  $_2$  ( $C_6$   $H_5$ ) $_2$ O.MCl $_4$ , L'anisol donne des composés définis de formules  $C_6H_5$ .O.CH $_3$ . MCl $_4$  et  $C_6H_5$ .O.CH $_3$ .  $_2$ MCl $_4$ . — R. JACOB.

Synthèse à partir du gaz carbonique de méthanol et d'iodure de méthyle à carbone radioactif; Tolbert B. M. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1529-1531). — L'iodure de méthyle à carbone radioactif est préparé, à l'échelle de 25 millimolécules, à partir de C<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, avec un rendement de 81 à 86 pour 100 par réduction catalytique sous haute pression du bioxyde de carbone en méthanol et transformation de ce dernier en iodure de méthyle au moyen du phosphore et de l'iode. Détails de la technique du vide poussé, utilisée pour la manipulation de ces petites quantités de gaz et de liquides. — R. Jacob.

Procédés d'oxydation. XVIII. Une classification des réactions sur la base de la théorie des semiquinones; Lu Valle J. E. et Weissberger A. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1567-1575). — Les vitesses de réaction ont été établies pour l'oxydation d'un certain nombre de composés qui forment des semiquinones comme produits intermédiaires. On établit une classification de ces vitesses de réaction selon le mode de réaction réalisé et selon l'équilibre atteint. Il existe 8 types de réactions possibles affectées chacune d'une constante d'équilibre. Selon la prédominance de l'une ou de l'autre de ces constantes, on peut placer la réaction dans 2 classes subdivisées chacune en 4 sous-classes. — R. Jacob.

La réaction directe et photochimiquement induite sensibilisée du chlore et de l'acide oxalique. Comparaison avec la réaction chimiquement induite; Hochhauser I. L. et Taube H. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1582-1589). — Cinétique de la réaction photochimique du Cl et de l'acide oxalique, soit en réaction directe, soit en réaction sensibilisée par l'ion ferrique. Les vitesses de réaction, les énergies d'activation et l'effet d'inhibiteurs (VO++, Mn++) sont comparés avec les mêmes valeurs obtenues dans la réaction sensibilisée par l'ion ferreux. Il apparaît qu'il se produit dans tous les systèmes une réaction en chaîne comprenant du Cl atomique et des radicaux oxaliques libres. Pour les réactions sensibilisées au Fe++ et au Fe+++, le rendement primaire est voisin de 1; pour la réaction non sensibilisée, il est de 0.7. — R. JACOB.

Thermodynamique des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique; Broene H. H. et de Vries T. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1644-1646). — A partir des potentiels des piles

Pb (Hg), Pb  $F_2(s)$ , HF  $(m_1)$ , Na F  $(m_2)$ , H<sub>2</sub> (g),

il a été possible de calculer les constantes d'équilibre à 15,25 et 35°C des réactions :

 $HF = H^+ + F^-$  et  $HF + F^- = HF_{\overline{0}}$ .

Les coefficients d'activité pour l'acide fluorhydrique sont calculés d'après les mesures faites sur les piles du type

Pb (Hg), Pb  $F_2(s)$ , HF (m),  $H_2(g)$ . R. JACOB.

Interprétation électronique de la réaction des oléfines avec les peracides organiques; Swern D. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1692-1698). — Vitesses de réaction d'un certain nombre d'oléfines avec l'acide peracétique pour des composés aliphatiques et alicycliques et avec l'acide peracétique et l'acide perbenzoïque pour des composés contenant des groupes aromatiques. Les résultats obtenus sont interprétés selon un processus électronique. On admet que l'oxygène du peroxyde dans les peracides, est électrophile et qu'il est facilement libéré en présence d'un groupe nucléophile tel que la double liaison. La vitesse de réaction est influencée par la nature des groupes fixant ou libérant des électrons, lorsqu'ils sont fixés à proximité de la double liaison, augmentant ou diminuant ses propriétés nucléophiles, ce qui explique l'oxydation préférentielle de l'une des doubles liaisons de certains composés. — R. JACOB.

La synthèse du chrome hexacarbonyl; OWEN B. B., ENGLISH J. Jr., CASSIDY H. G. et VANDERBILT DUDON C. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1723-1725). — Le réactif de Grignard obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur le chlorure chromique, est soumis à l'action de l'oxyde de carbone sous une pression de 30 à 70 atmosphères. Le rendement atteint est de 60 pour 100, tandis qu'il n'est que de 21-24 pour 100 à la pression ordinaire. Résultats de quelques variantes secondaires. — R. Jacob.

Étude de la cinétique de la réaction entre le pentoxyde d'azote et l'oxyde nitrique; Smith J. H. et Daniels F. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1735-1741). — Appareil pour l'étude des réactions en phase gazeuse très rapides entre le pentoxyde d'azote et l'oxyde nitrique. La vitesse de réaction est mesurée à 0,15 et 25°C, sous des pressions allant de quelques centièmes de mm à 20 mm de Hg. La réaction étant catalysée par des traces de vapeur d'eau, les tubes ont du être évacués sous vide ou paraffinés. La réaction s'effectue avec une vitesse soutenue, avec une « demivie » égale à 10-15 mn à 0°. Une élévation de température de 100 élève la vitesse de réaction à trois fois sa valeur, ce qui est normal. L'énergie d'activation est de 15700 cal: mol. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en pentoxyde. A basses concentrations, l'ordre apparent vis-à-vis de l'oxyde nitrique est seulement de 0,1, la vitesse étant alors indépendante de la concentration en NO. L'ordre de la réaction augmente par contre avec la pression de l'oxyde nitrique, il s'ensuit que la réaction doit être complexe. — R. Jacob.

Étude de la vitesse d'oxydation de l'oxyde nitrique par les vapeurs d'acide nitrique; SMITH J. H. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1741-1747). — Étude de la cinétique de la réaction

 $2NO_3H + NO \Rightarrow 3NO_2 + H_2O$ 

par le moyen de la photocolorimétrie. Détermination

de la constante d'équilibre. La nature et l'étendue de la surface de l'apparaeil de réaction influent beaucoup sur la vitesse de réaction. Celle-ci, assez élevée au voisinage de 0°, baisse rapidement et devient pratiquement nulle à 30°C. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en NO, et par rapport à celle en acide nitrique. La concentration en bioxyde d'azote a un effet catalyseur marqué, la vitesse de transformation de l'acide s'élevant avec cette concentration. Cette réaction est d'un ordre élevé, en apparence du 3°. Sa détermination exacte est délicate en raison des effets catalytiques de la surface et de la vapeur d'eau. — R. Jacob.

Procédés d'oxydation. XX. Le mécanisme des réactions d'autooxydation en présence de catalyseurs et d'inhibiteurs étrangers; Lu Valle J. E. et Weissberger A. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1821-1826). — L'auto-oxydation des énediols et des hydroquinones, en dicétones et quinones, se fait, par l'intermédiaire des semi-quinones, en une oxydationréduction en deux stades. La présente étude se rapporte à l'oxydation en deux stades en présence d'inhibiteurs ou de catalyseurs de cette réaction, intervenant dans la formation de complexes limitant la vitesse de réaction. La catalyse a lieu si l'oxydant réagit plus vite avec le complexe, ou avec la semi-quinone, qu'avec le composé de départ. L'inhibition peut être primaire si elle décroît la concentration ou la réactivité du complexe intermédiaire, ou secondaire si elle décroît la concentration ou la réactivité du catalyseur.

R. JACOB.

Energies et entropies d'activation dans le réarrangement des groupes allyles dans les systèmes à trois carbones; Foster E. G., Cope A. C. et Daniels F. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1893-1896). — Les énergies et entropies d'activation sont mesurées pour le réarrangement des groupes aliyles du 1-cyclohexenylallylmalonitrile, du 1-éythlpropénylallylmalonitrile et de l'éthyl (1.3-diméthyl-1-hitényl)-allylcyanoacétate. Les entropies d'activation sont respectivement de — 11,7, — 11.1 et — 14,0 u. e. ce qui confirme le mécanisme de cyclisation présenté. Environ 60 pour 100 des différences de vitesses de réarrangement pour la série de corps étudiés, sont attribuables à des différences d'énergies d'activation. Les autres 40 pour 100 sont dues aux différences d'entropies d'activation. — R. JACOB.

La formation de manganèse trivalent dans les solutions fortes d'acide sulfurique; Hichs J. F. G. Jr. et Krockmalski E. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1970-1971). — La coloration violette, obtenue quand le bioxyde de manganèse est évaporé à fumées blanches avec l'acide sulfurique concentré, est due à la formation d'ion manganique comme produit inter, médiaire dans la réaction

$$2 \operatorname{Mn} O_2 + 4 \operatorname{H}^+ = 2 \operatorname{Mn}^{++} + 2 \operatorname{H}_2 O_2 + O_2.$$
R. JACOB.

Observations sur la stabilité des systèmes baryum – hydrogène et zirconium – hydrogène; Schumb W. C., Sewell E. F. et Eisenstein A. S. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2029-2033). — La pres-

sion d'équilibre des gaz de ces systèmes a été mesurée jusqu'à 600° pour le baryum, jusqu'à 650° pour le zirconium. La combinaison de l'hydrogène avec ces deux métaux est très rapide lorsqu'ils sont finement divisés ou en couches minces. La pression de dissociation de l'hydrure de baryum à 600° est à peine de 0,24 mm. A cette température le baryum se volatilise, ce qui empêche de l'utiliser comme réservoir d'hydrogène dans les thyratrons. Pour l'hydrine de zirconium, la pression d'équilibre est de 0,16 mm à 150° et de 2,1 mm à 500°. La variation de cette pression est indépendante de celle à laquelle l'hydrure a été formé. R. Jacob.

Cinétique et mécanisme de la réaction de l'acide bromhydrique avec l'éthanol; Grunwald E. et Winstein S. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2051-2053). — Cinétique de la réaction de HBr sur l'éthanol liquide à 54,95°C, qui s'effectue en deux stades, l'un bimoléculaire, l'autre monomoléculaire. L'éthanolyse du bromure d'éthyle formé dans la réaction principale a lieu avec une vitesse mesurable à 54,95°, et l'on en tient compte dans l'analyse cinétique; la vitesse spécifique d'éthanolyse est presque indépendante des changements de force ionique du milieu.

R. JACOB.

Équilibres en solutions saturées salines. II. Les systèmes ternaires  $CaCl_2$ — $MgCl_2$ — $H_2O$ ,  $CaCl_2$ —KCl— $H_2O$ ,  $MgCl_2$ —KCl— $H_2O$  à 75°; LIGHTFOOT W. J. et PRUTTON C. F. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2098-2100). — Étude des trois équilibres par la méthode des restes. Dans le système  $CaCl_2$ -KCl— $H_2O$ , on note l'apparition d'un composé ternaire 2KCl. $CaCl_2$ .  $2H_2O$ , dont l'existence persiste à 95°. — R. JACOB.

Chaleurs de formation de 3 Ca O.  $B_2$  O $_3$ , 2 Ca O.  $B_2$  O $_3$ , Ca O.  $B_2$  O $_3$  et Ca O. 2 B $_2$  O $_3$ ; Torgeson D. R. et Shomate C. H. (*J. Amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 2103-2105). — Détermination des chaleurs de dissolution de 3 Ca O.  $B_2$  O $_3$ , 2 Ca O.  $B_2$  O $_3$ , Ca O.  $B_$ 

	A partir	
	des oxydes (cal: mol).	des éléments (cal: mol).
3 Ca O . B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 000	-858 200
2 Ca O . B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-45 76o	692 100
$Ca O. B_2 O_3$	-29 420	-524 000
Ca O . 2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-42 930	-880 200
		R. JACOB

Le mécanisme des polymérisations en émulsions. III. L'oxygène comme co-monomère dans la polymérisation en émulsion du styrène; Bovey F. A. et Kolthoff I. M. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2143-2153). — Par mesure directe de la vitesse de consommation de l'oxygène pendant la période d'induction créée par l'oxygène dans la polymérisation en émulsion du styrène, on trouve que la réaction de l'oxygène pendant cette période est d'ordre zéro par rapport à la pression de l'oxygène, à peu près indépen-

dante de la concentration de l'agent émulsifiant et directement proportionnelle à la concentration de persulfate. L'oxygène absorbé forme un peroxyde du styrène polymérisé et un peu de benzaldéhyde et de formaldéhyde. On a isolé un polymère correspondant à la formule 1:1 de copolymère de l'oxygène et du styrène. Il contient environ 40 molécules de peroxyde de styrène. Étude cinétique de la réaction en chaîne proposée pour expliquer cette formation.

R. JACOB.

## PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE.

Études photochimiques. XXXVIII. Étude plus complète de la photochimie de la méthyl-n-butylcétone; DAVIS W. Jr et NOYES W. A. Jr. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2153-2158). — Le rendement quantique pour la transformation de la méthyl-nbutylcétone en acétone est de 0,5, indépendant de la température entre 25 et 300°. Le rendement quantique de la production d'oxyde de carbone croît de façon marquée avec la température, passant de 0.035 à 27°C pour atteindre 0,7 à 300°C. Il se produit pour chaque molécule d'acétone, à la température ambiante, une molécule de propylène, mais les rendements en propylène et en autres carbures augmentent nettement avec la température. L'acétone n'est pas formée par réactions comprenant le radical acétyle, celui-ci étant instable à ces températures. Il est probable que l'acétone et le propylène sont formés au cours du premier stade de la réaction, les molécules absorbantes ne formant l'oxyde de carbone qu'après. — R. Jacoв.

Cinétique de la photolyse de l'iodure de méthyle et des hydracides. I. Photolyse de l'acide iodhydrique en présence d'iode, d'acide bromhydrique et d'acide chlorhydrique; Williams R. R. Jr, et Ogg R. A. Jr (J. Chem. Phys., 1947, 15, 691-696). — La photodissociation de l'acide iodhydrique par la lumière 2537 Å, est utilisée comme source d'atomes d'hydrogène pour étudier leurs réactions avec l'iode et les hydracides. La vitesse de formation de l'hydrogène a été utilisée pour calculer le rapport des constantes de vitesse pour les réactions suivantes:

$$H + HX = H_2 + X,$$
  
 $H + I_2 = HI + I,$ 

où X représente Cl, Br ou I.

Valeurs numériques pour la photolyse de HI et des mélanges de HI + H Cl et de HI + H Br. Pour HI, ce rapport des vitesses est de 3,5, prati-

quement indépendant de la température. Pour le mélange HI + H Cl, le rapport est donné par l'expression  $2.10^{-8} \exp\left(\frac{7500}{RT}\right)$ , avec forte dépendance de la température. Pour le mélange HI + H Br, le rapport est égal à 0,54  $\exp\left(\frac{1000}{RT}\right)$ , donc dépendant moins de la température. — R. JACOB.

Cinétique de la photolyse de l'iodure de méthyle et des hydracides. II. Photolyse de l'iodure de méthyle en présence d'iode et d'hydracides; Williams R. R. Jr et Ogg R. A. Jr (*J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 696-702). — La photolyse de l'iodure de méthyle est utilisée comme source de radicaux méthyl pour étudier leurs réactions avec l'iode et les hydracides. La vitesse de formation de méthane est utilisée pour calculer le rapport des vitesses de réaction des équations suivantes :

$$CH_3 + HX \rightarrow CH_4 + X,$$
  
 $CH_3 + I_2 \rightarrow CH_3I + I,$ 

avec X représentant Cl, Br ou I.

Pour le mélange iodure de méthyle et acide iodhydrique, ce rapport est égal à 4,4  $\exp\left(\frac{750}{RT}\right)$ , dépendant légèrement de la température. Pour le mélange iodure de méthyle-acide bromhydrique, le rapport est égal à 7,5  $\exp\left(\frac{950}{RT}\right)$ , donc avec faible coefficient de température. Pour le mélange iodure de méthyle-acide chlorhydrique, on se trouve en présence de complications, le méthane et l'iode n'étant pas formés en quantités équivalentes. Il se produit, par réaction annexe, une recomposition de H Cl. Le rapport précédemment défini doit être corrigé, et il dépend fortement de la température. — R. Jacob.

# SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES.

Sur la thermodynamique des solutions de nonélectrolytes et ses applications techniques.

III. Systèmes avec composants associés;
REDLICH O. et KISTER A. T. (J. Chem. Phys., 1947,

15, 849-855). — Étude en vue de trouver la relation
existant entre l'énergie libre et la fraction moléculaire
stœchiométrique pour une solution consistant en
molécules d'une substance non associée telle qu'un
hydrocarbure, et en molécules monomères et associées
d'une substance associée telle qu'un alcool. Ce problème
ne peut être résolu que moyennant quelques hypothèses: a, l'énergie libre de l'interaction peut être
approchée par la méthode de Scatchard; b, les parties
non idéales ou d'interaction des quantités molé-

culaires partielles des membres d'une série homologue sont proportionnels à la grosseur des molécules; c, la constante d'association ne dépend pas de l'ordre de l'association. Les résultats trouvés pour l'influence de l'association continue d'un composant sur l'énergie libre de la solution de non-électrolytes sont en accord avec les données connues pour les mélanges hydrocarbures-alcools. — R. JACOB.

Les solubilités de quatre acides aminobutyriques et les densités des solutions aqueuses des acides à 25°; MASON L. S. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3000-3002). — Détermination des solubilités dans l'eau, à 25°, des acides α-aminoisobutyrique,

Solubilité de savons et de quelques sels dans des mélanges solvants dont l'un est du type glycol; Palit S. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3120-3129). — Tout mélange consistant en deux solvants : un étant du type glycolique, et l'autre étant formé d'un composé organique capable de dissoudre les hydrocarbures (alcools supérieurs, dérivés chlorés des hydrocarbures, etc.), montre, vis-à-vis des savons, un meilleur pouvoir de solubilisation que chacun des deux solvants pris séparément. L'étude de ce phénomène montre que le glycol forme des liaisons hydrogène avec le groupe —COO du savon, et que le groupe alcoyle du savon est dissout par le second solvant, d'où solubilité accrue. La cause de la formation des liaisons hydrogène par le glycol, par comparaison avec les alcools, est l'interaction d'un groupe électronégatif sur l'autre, rendant l'atome d'H de l'hydroxyle du glycol plus positif qu'il ne l'est autrement. Cette explication vaut aussi pour les phénols, crésols, etc., dissolvant bien les savons. Grâce à cette action du glycol, les sels minéraux ayant un groupe XOO-, où X est non métallique, c'est-à-dire : nitrites, hypophosphites, etc., ont une solubilité élevée dans les glycols. — R. JACOB.

La solubilité des gaz dans les élastomères; Barrer R. M. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 3-10). — Une simple généralisation de la statistique des solutions liquide-élastomère donne de façon explicite l'isotherme de sorption des gaz dans des élastomères à des températures supérieures à leurs températures critiques. Cette isotherme a été utilisée pour comparer les constantes de solubilité théorique et expérimentale de plusieurs gaz permanents dans divers élastomères, constantes qui se sont révélées en bon accord. Les isothermes de certaines vapeurs dans des caoutchoucs ont aussi été calculées. Dans le cas du système benzène-caoutchouc, les résultats expérimentaux étaient représentés avec succès par l'isotherme établie à partir de l'équation de Miller, qui suppose que la solution ne présente aucun

arrangement moléculaire  $\begin{bmatrix} \frac{V_0}{\varepsilon} & P_s \\ \left(\frac{I-z}{2V_T}\right)^2 \end{bmatrix} \cdot \text{D'autres}$ 

mélanges qui s'écartaient peu de cette isotherme étaient chloroforme-caoutchouc, n-heptane-caoutchouc et toluène-caoutchouc. L'équation d'Orr ne réussissait à donner qu'imparfaitement l'isotherme pour l'acétone dans le caoutchouc, système dans lequel la dissolution fortement endothermique du liquide dans le caoutchouc provoque un arrangement moléculaire et donne éventuellement un système binaire à une composition critique. Une équation de Huggins

conduisait dans ce cas à une isotherme encore moins satisfaisante.

Le traitement statique des polymères à dilution infinie; ORR W. J. C. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 12-27). — Traitement statistique des solutions de polymères dans le cas limite d'une très grande dilution pour simplifier; ceci, selon un modèle généralisé quasi cristallin, dans lequel on tient compte de la configuration spéciale présentée par une dilution infinie, où les molécules du polymère se séparent les unes des autres en tant qu'individus distincts. La formule théorique pour la chaleur de dissolution se partage en deux termes : l'une correspondant à la chaleur de dissolution d'une chaîne hypothétique n'ayant pas de self-interaction, l'autre donnant l'énergie relative au passage de la forme hypothétique déroulée à la configuration enroulée d'équilibre. L'auteur présente des analyses dans lesquelles il détermine avec précision la configuration moyenne des molécules multiples relativement courtes, qui s'articulent sur deux types simples de réseaux (en tenant compte des interactions du voisin immédiat et des effets stériques de blocage) et établit une solution approchée du même problème dans le cas des très longues molécules. L'auteur démontre que la théorie courante, qui considère les solutions de polymères dans un état quasi cristallin, est basée sur des postulats trop restrictifs pour jamais lui permettre de rendre un compte précis d'un système tel que caoutchouc-benzène. Le traitement développé (pour des solutions infiniment diluées) est appliqué à certains résultats expérimentaux connus.

Sur la dépendance de la concentration des vitesses de sédimentation et de diffusion des macromolécules en solution. Préliminaire; SINGER S. J. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 341-348). — Pour les solutions de corps ayant un poids moléculaire élevé, les dépendances de la concentration de la pression osmotique, de la vitesse de diffusion et de la vitesse de sédimentation, sont liées entre elles. Toutefois une vérification expérimentale de ce point n'existait pas encore. Dans cette étude préliminaire, pour des solutions d'acétate de cellulose dans l'acétone, on obtient des données satisfaisantes à ces relations. Il serait toutefois nécessaire d'obtenir des résultats plus étendus, pour la pression osmotique, la diffusion et la sédimentation. Quand il y a confirmation de cette relation, les suppositions faites dans cette hypothèse peuvent être considérées comme exactes, c'est-à-dire que : 1º le coefficient de friction dans la diffusion est le même que le coefficient de friction dans la sédimentation; 2º la force directrice de la diffusion est le gradient d'énergie libre de dilution de système. Pour les solutions sans chaleur de mélange, la légère dépendance de la constante de diffusion vis-à-vis de la concentration a sa base moléculaire sur le fait que la grosseur et la forme des molécules affectent les contributions thermodynamique et hydrodynamique à la variation de la vitesse de diffusion, d'une manière comparable et que ces contributions peuvent s'annuler partiellement entre elles. — R. JACOB.

Une méthode à contact mobile pour la mesure du transport de non-électrolytes dans un mélange de solvants: Longsworth L. G. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1288-91).— Le transport du mannitol, de l'urée, du raffinose, du résorcinol, dans des solutions de chlorures de lithium, potassium, sodium, ammonium et d'acide chlorhydrique sont étudiés par une méthode où le transport du non-électrolyte dans la solution d'électrolyte s'effectue sans analyses gravimétriques et plus rapidement. Étant donné que le non-électrolyte n'est pas en contact avec les électrodes, il n'a pas besoin d'être stable au point de vue décomposition électrochimique. Le déplacement du contact est indépendant de la direction et de l'amplitude du courant, son étalement ne diffère sensiblement pas de celui dû à la simple diffusion. Toutefois le déplacement du contact variant avec la nature du non-électrolyte, ces relations précédentes sont partiellement incorrectes. — R. JACOB.

Dépendance de la température de la pression osmotique des solutions de chlorure de polyvinyle; Doty P. et Mishuck E. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1631-1636). — Description de l'installation thermostatique d'un osmomètre Fuoss-Mead. Dans l'intervalle 0-77°C, on effectue des mesures de pression osmotique sur des solutions de concentrations variables de chlorure de polyvinyle dans la cyclohexanone, la butanone-2 et le dioxane. Le poids moléculaire dépend du solvant et de la température en raison d'association. Les poids méoléculaires et les coefficients \( \mu \) (pour l'énergie libre de dilution selon la théorie thermodynamique statistique) sont donnés. Pour μ, on vérifie qu'il existe un premier terme indépendant de la température et un second terme de forme  $\frac{A}{RT} \cdot - R$ . JACOB.

Quelques études dans le système Al Cl<sub>3</sub>—Fe Cl<sub>3</sub>
—K Cl—Na Cl—H Cl—H<sub>2</sub> O à 25, 30 et 35°; MILES G. E. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1716-1719). —
Étude limitée de ce système, en solutions saturées, de chlorure d'aluminium et de chlorure de sodium. On étudie plus spécialement les solutions en équilibre avec, à la fois, le chlorure de potassium solide et le double sel 2KCl. FeCl<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>O.

R. JACOB.

Viscosités, densités et indices de réfraction de solutions de chlorure de dodécylammonium dans diverses dilutions aqueuses d'éthanol; RALSTON A. W. et HOERR C. W. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1867-1869). — Les courbes de viscosité, de densité et d'indice de réfraction sont données, à la température de 30°C, pour les solutions de chlorure de dodécylammonium, de 0 à 0,75-IN, dans les mélanges alcool-eau de toutes concentrations.

R. JACOB.

Étude des phases des systèmes palmitate de

sodium-électrolyte alcalin-eau; Merrill R. C. et Getty R. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1875-1882). — Par étude des phases, on établit les régions d'existence des solutions isotropes, jusqu'à 160°C, pour cinq systèmes palmitate-électrolyte-eau. Les électrolytes utilisés sont le pyrophosphate tétrasodique, le phosphate trisodique, les silicates à rapports  $\frac{\text{Si O}_2}{\text{Na}_2 \, \text{O}}$  égaux à 0,97, 2,46 et 3.93. L'effet de ces électrolytes sur la température de transition du palmitate de sodium de l'état cristallin hydraté à l'état cristallin liquide a été déterminé. Les silicates siliceux agissent moins sur la température de transition que les phosphates. — R. Jacob.

Oxydation polarographique du vanadium tétravalent; Lingane J. J. et Meites L. Jr (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1882-1886). — L'oxydation polarographique du vanadium tétravalent en solutions normales de soude caustique est étudiée en présence d'ions divers ajoutés à la solution: sulfite de soude, gélatine, carbonate de soude, sulfocyanure de potassium, chlorure et fluorure de potassium, tartrate de sodium, oxalate de potassium, phosphate de sodium, tétraborate de sodium.

En solutions de soude de concentrations inférieures à 0,25 N, le vanadium tétravalent donne une double onde anodique, correspondant à l'oxydation de  $V_2O_5^{-}$  et de  $V_4O_9^{-}$ . L'onde d'oxydation de V tétravalent en V pentavalent est présente lorsque le pH de la solution est supérieur à 4,7. — R. Jacob.

Les propriétés physiques et chimiques des solutions dans les hydrocarbures du bromure d'aluminium. I. La solubilité du bromure d'aluminium dans le n-hexane; Boedeker E. R. et Oblad A. G. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2036-2039). — La solubilité du bromure d'aluminium dans le n-hexane est mesurée entre 30,6° et 95°, point de fusion au bromure. La différence existant entre la courbe de solubilité idéale et celles de solubilité pratique du bromure d'aluminium dans le n-hexane et le n-butane est en accord sensible avec les caractéristiques de pression interne de ces carbures selon l'équation de Hildebrand. La solution devient plus idéale au fur et à mesure de l'élévation du nombre d'atomes de C du carbure d'hydrogène. — R. Jacob.

Le système sulfate de potassium-sulfate de soude-sulfate de magnésium-eau à 35°; Bayliss N. S., Cole A. R. H., Ewers W. E. et Jones N. K. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2033-2036). — Ce système quaternaire est étudié à 35°, les séparations entre la glasérite, la schœnite et l'ostralchanite ont été révisées, et la surface du champ de la glasérite établie en détail. Les systèmes K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O et le système quaternaire ont été étudiés séparément. — R. Jacob.

### ELECTROCHIMIE.

Solubilisation par solutions d'électrolytes colloïdaux à longue chaîne; Stearns R. S., Oppenheimer H., Simon E. et Harkins W. D. (*J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 496-507). — Une augmentation de la

concentration en savon ou en autres détergents n'augmente pas la solubilité d'une huile au-dessus de celle dans l'eau, jusqu'à ce que la concentration critique pour la formation des micelles soit atteinte. Au-dessus de ce point la solubilité, désignée sous le nom de solubilisation, augmente et, en général, d'autant plus que la concentration en savon augmente, c'est-à-dire que par molécule de savon, la solubilisation est plus élevée dans une solution à 25 pour 100 de savon que dans une solution à 5 pour 100. Pour une série homologue, le volume d'huile solubilisé, à température constante, est en première approximation inversement proportionnel au volume moléculaire. La polarité et la forme des molécules solubilisées jouent aussi un rôle. Les sels augmentent l'étendue de la solubilisation : à basse concentration en savon, avec une étendue qui peut être évaluée par l'accroissement de la surface micellaire; à des concentrations plus fortes en savon, avec une ampleur plus grande que celle résultant de cet-accroissement de surface. R. JACOB.

Mesure de l'activité de l'acide phosphorique en solutions aqueuses au moyen de l'électrode amalgame de plomb-phosphate de plomb, à 25°; Mason C. M. et Blum W. M. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1246-1250). — L'activité de l'acide orthophosphorique est donnée pour des concentrations allant jusqu'à 10 m. Aux concentrations inférieures à 0,1 m jusqu'à 0,01 m, les résultats obtenus par la présente méthode sont en accord avec ceux tirés de la mesure des tensions de vapeur. Aux concentrations supérieures à 0,1 m, la divergence constatée entre les deux séries est attribuée à la solubilité accrue du phosphate de plomb dans la solution acide. Les potentiels normaux sont pour l'électrode Pb amalgamé: PO<sub>4</sub>PbH: PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, 0,2448 V; pour l'électrode Pb : PbH PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,2507 V. — R. Jacob.

La luminosité et la chromaticité des indicateurs en fonction du pH; VAN WYCK J. J. et CLARK W. M. (J. Amer. chem., Soc., 1947, 69, 1296-1301). - Étude des variations de couleur des indicateurs suivants : bleu de bromothymol, rouge de phénol, p-nitrophénol, selon la méthode de l'International Commitee on Illumination. Le p-nitrophénol possède une longueur d'onde indépendante du pH. Dans la zone d'utilisation, de 6,1 à 7,7, le changement de luminosité est de 2 pour 100 seulement, mais la pureté spectrale change beaucoup plus. Donc la détermination du pH se fait sur cette variation de pureté. Au contraire les 2-sulfonephtaléines, montrent un changement de luminosité important par rapport au précédent. Il y a également changement de longueur d'onde dominante et de pureté spectrale. La luminosité joue ici un rôle dans la détermination du pH. — R. JACOB.

La stabilité et l'absorption de lumière de l'ion complexe Fe SCN++; Frank H. S. et Oswalt R. L. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1321-1325). — Étude de l'équilibre de Fe+++ et SCN- en solutions perchloriques à la température ambiante, par absorption de lumière entre 4000 et 5000 Å. Il se confirme que le corps coloré est FeSCN++. Détermination de la constante d'équilibre et du spectre d'absorption. Le maximum d'absorption se trouve à 4475 Å Étude de l'effet de la force ionique sur la constante d'équilibre. Aux concentrations supérieures à 0,003 M en sulfocyanure, la formation de complexes supérieurs

devient importante et demande à être étudiée. R. Jacob.

L'effet voltaïque. Les sensibilités spectrales des électrodes de cadmium, zinc et argent; effets du pH et de l'oxygène; Blocher J. M. Jr et Garrett A. B. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1594-1598). — L'effet du pH sur les piles photovoltaïques à électrodes d'argent est secondaire. Ni l'hydrogène ni les ions OH ne semblent être compris dans le mécanisme photovoltaïque. En solution avec des halogénures, toutefois, le pH peut être effectif pour déterminer la nature de la surface exposée à la radiation.

La sensibilité photovoltaïque positive des électrodes d'argent « pur » en solutions halogénées, est due à la présence d'une couche d'halogénine d'argent à la surface de l'électrode. L'oxygène dissous a une influence très grande sur le comportement de quelques piles photovoltaïques. Pour les travaux futurs avec des électrodes « pures », il faudra éliminer l'action de l'oxygène. — R. Jacob.

Les solutions de zéine en tant que systèmes association—dissociation; Scallet B. L. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 1947, 69, 1602-1608). — Les solutions de zéine contiennent au moins six composants dont les mobilités d'électrophorèse sont différentes, et qui constituent des systèmes réversibles association-dissociation. Ces équilibres entre composants sont aisément troublés par les changements de concentration en protéine, la concentration des tampons, ou le pH de la solution. Il n'est pas possible de séparer les composants par précipitation fractionnée des solutions de concentration ordinaire, mais ils peuvent être séparés dans l'appareil de Tiselius. — R. Jacob.

La fixation des ions organiques par les protéines. Effets de la charge et du pH; Klotz I. M. et Walker F. M. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1609-1672). — Étude de la fixation des colorants sulfurés à triple charge (Amaranth) par l'albumine du sérum de bovins. L'étendue de la fixation peut s'exprimer en termes d'équations dérivées de la loi d'action de masse. Par des méthodes spectrales, et par des essais d'ultrafiltration, on étudie l'action du pH sur l'interaction protéine-anion. Au-dessus du pH, la fixation du colorant disparaît, ce qui implique que le groupe ammonium de la lysine intervient fortement dans ces interactions. — R. Jacob.

Hydrolyse et chlorolyse du chlorure de cyanogène; Price C. C., Larson T. E., Beck K. M., Harrington F. C., Smith L. C. et Stephanoff I. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1640-1644). — Étude de l'hydrolyse du chlorure de cyanogène. La cinétique de la réaction est étudiée en solutions alcalines, tamponnée au bicarbonate ou tamponnée au phosphate et l'on en établit l'équation. Avec l'hypochlorite, le chlorure de cyanogène réagit stœchiométriquement, avec oxydation de l'azote en azote gazeux. Étant donné que la réaction est beaucoup plus rapide que l'hydrolyse dans les mêmes conditions, il doit y avoir une relation directe rapide entre le chlorure de cyanogène et l'hypochlorite. Elle est même plus rapide que la disparition subséquente de chlore actif. — R. Jacob.

Mécanisme général de la formation des hydrures volatils par les réactions d'hydrolyse; HURD D. T. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1647-1651). — La formation des hydrures est une réaction essentiellement ionique. L'enlèvement des ions métaux chargés positivement du réseau du cristal laisse les atomes non-métalliques des composés linaires métauxnon-métaux, en une condition plus ou moins ionique. Ces atomes négativement chargés sont dans une condition hautement réactive et se combineront avec les protons s'ils sont disponibles dans les conditions de réaction, pour donner des hydrures, pourvu que la liaison non-métal-hydrogène soit stable. La nature des hydrures volatils isolés par la suite dépendra : a. de ce que les atomes non-métalliques auront été engagés dans des ions complexes ou auront été présents comme atomes discrets; b. de ce que le moyen d'hydrolyse, ou le métal du composé binaire, exerce une action chimique sur les hydrures ainsi fermés. — R. Jacob.

Propriétés des solutions électrolytiques. XXVIII. Conductance de quelques sels dans le nitrobenzène à 250; TAYLOR E. G. et KRAUS C. A. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1731-1735). Préparation de nitrobenzène ayant une conductance spécifique de 2-4.10-10. Conductances à des concentrations inférieures à 2.10-3 N pour un certain nombre de picrates d'ammonium quaternaires. Les membres les plus élevés de la série homologue de picrates de tétraalkyle ammonium donnent des résultats très sensiblement en accord avec l'équation de Debye-Hückel-Onsager. Pour ces sels, la conductance limite est obtenue par extrapolation de la droite conductance-racine carrée de la concentration. Les autres picrates, montrant une association par paire d'ions, ont leurs conductances limites calculées par la méthode de Fluoss. Influence de certains facteurs de constitution sur la conductance ionique et sur les constantes de dissociation. - R. JACOB.

L'ionisation du nitrate d'éthyle dans l'acide sulfurique; Kuhn L. P. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1974-1977). — Les essais cryoscopiques et spectroscopiques réalisés montrent que dans l'acide sulfurique, le nitrate d'éthyle cède des ions NO<sub>2</sub>+ au milieu. Il est donc admis que cet ester possède le même complexe d'ionisation déjà constaté pour certains acides benzoiques avec empêchement stérique et qui prend naissance en une réaction en trois stades. Cette ionisation est mise en évidence par des essais d'hydrolyse et d'estérification avec cette solution.

R. JACOB.

Méthode précise pour la détermination des constantes d'ionisation de quelques acides organiques faibles; Stearns R. S. et Wheland G. W. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 2025-2029). — Description d'une méthode spectroscopique précise pour la détermination des constantes d'ionisation des acides faibles, à condition qu'il existe un déplacement du maximum d'absoprtion en fonction de l'ionisation. On a déterminé les constantes d'ionisation du 4, 4', 4''-trinitrotriphénylméthane, de la 2.4-dinitrodiphénylamine, la 2.4-dinitroaniline, la 4-nitrodiphénylamine et de la glycérine dans l'alcool et du cyanure de p-nitro-benzyle dans l'eau. — R. Jacob.

Potentiels d'oxydo-réduction des systèmes thiols-bisulfures. II. Dithiobiuret-diimino-3.5-dithiazoline-1.2.4; PREISLER P. W. et BATEMAN M. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2632-2635). - Les potentièls d'oxydoréduction du système dithiobiuretdiimino-3.5-dithiazoline-1.2.4 sont mesurés pour la région de pH comprise entre 0,05 et 5,2. Ils suivent les équations appliquées aux systèmes comprenant un changement réversible en deux stades entre l'état réduit et l'état oxydé. Le stade oxydation comporte l'élimination de 2 H des deux groupes - SH du dithiobiuret, avec formation d'un noyau à cinq membres, avec 2 atomes de S adjacents, premier système de ce type dont on ait mesuré les potentiels.  $E_0'$  au pH o est de + 0,251 V, la constante d'ionisation de l'acidité secondaire de l'oxydant est de 7,4. La valeur faible trouvée pour  $E_0$  permet d'envisager l'emploi du dithiobiuret comme agent réducteur. -- R. JACOB.

Les activités des ions calcium dans les solutions sursaturées stabilisées par le métaphosphate de sodium, déterminées par les électrodes à membrane d'argile; REITEMEIER R. F. et AYERS A. D. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2759-2761). -Les activités des ions calcium, dans les solutions saturées de sulfate et carbonate de calcium stabilisées au moyen de faibles quantités d'hexamétaphosphate de sodium, sont mesurées au moyen des électrodes à membrane d'argile de Marshall. Les résultats obtenus montrent que dans les deux cas, l'addition du métaphosphate ne réduit pratiquement pas l'activité thermodynamique des ions calcium lorsque le système est bien stabilisé. L'activité n'est réduite que dans le cas de systèmes insuffisamment stabilisés dans lesquels se produit une précipitation. Ces résultats ne donnent pas de lumière sur le mécanisme de stabilisation, mais éliminent certaines théories énoncées. R. JACOB.

Étude polarographique au moyen d'une microélectrique placée dans un courant d'électrolyte; MÜLLER O. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2992-2997). — Description d'une nouvelle technique polarographique, dans laquelle une microélectrode stationnaire, scellée dans la partie rétrécie d'un tube de verre est polarisée, tandis que la solution analysée s'écoule autour d'elle. Les résultats sont reproductibles tout autant que les conditions suivantes sont maintenues constantes : a, vitesse de la solution au passage de l'électrode; b, importance et sens de variation du voltage appliqué; c, température; d, prétraitement de l'électrode; e, sorte et concentration de l'électrolyte utilisé. L'oxygène étant réduit à l'électrode, et sa présence interférant avec celles d'autres constituants. on doit l'éliminer de la solution. Si les deux composants du système oxydation-réduction sont présents sous forme d'ions libres dans la solution, la réaction à l'électrode est parfaitement réversible. Ce n'est pas le cas avec des équilibres acides-bases, ou avec certains tampons, la vitesse de dissociation et d'association des acides faibles étant trop faible pour arriver à l'équilibre pendant la réaction à l'électrode. Les courants limites obtenus sont une fonction linéaire de la concentration de la substance réagissante, et du logarithme de la vitesse d'écoulement.

R. JACOB.

L'électrode ion manganeux-bioxyde de manganèse; Hutchinson A. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3051-3054). — On a mesuré les potentiels des piles du type H<sub>2</sub>/HClO<sub>4</sub> (m<sub>1</sub>)—Mn (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (m<sub>2</sub>)/MnO<sub>2</sub>, et l'on démontre la réversibilité de l'électrode de bioxyde de manganèse, à l'encontre de certains travaux. D'après les mesures effectuées, le potentiel moléculaire, pour la réaction de demi-pile

$$4H^{+} + Mn O_2(s) + 2e^{-s} = Mn^{+} + 2H_2O$$

est de 1,230 V à 25°. L'écart avec la valeur établie par Brown et Liebhafsky est de 6 mV seulement, et dépend de la méthode suivie pour évaluer les coefficients d'activité des ions, — R. JACOB.

Fonctions potentielles simples de HF et de (F-H..F); DAVIES M. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 739-741). — En se basant sur un modèle électrostatique de (F—H..F), on calcule l'énergie de stabilisation de l'ion bifluorure d'hydrogène. La valeur obtenue est de 47,3 kcal:ion-g, en accord avec les estimations thermochimiques. Auparavant cette méthode avait été appliquée à la molécule de HF, et a permis d'établir la distorsion de cette dernière dans l'ion bifluorure, sous l'influence de l'ion F voisin. — R. Jacob.

Inflammation des mélanges gazeux explosifs par les étincelles électriques. I. Énergies minimum d'inflammation et distances d'extinction des mélanges de méthane, d'oxygène et de gaz inertes; Blanc M. V., Guest P. G., Von Elbe G. et Lewis B. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 798-802). A l'aide d'un dispositif décrit, on établit une méthode pour mesurer les capacitances et les voltages entre électrodes de circuits à étincelle condensée, quand ils sont justes susceptibles d'enflammer les mélanges gazeux. De ces valeurs on déduit les énergies minima d'inflammation pour des mélanges de méthane, d'oxygène et de gaz inertes. On trouve que ces énergies sont indépendantes du voltage entre électrodes. En augmentant la distance entre électrodes, on atteint pour ces énergies un minimum pour des distances critiques marquant la pénétration la plus grande de l'effet d'extinction des flammes du matériau de l'électrode. Au delà, l'énergie reste constante pendant un certain intervalle, et n'est influencée que par la composition du mélange et la pression. On donne les résultats pratiques pour divers mélanges à des pressions variant de 0,2 à 1 atm. — R. JACOB.

Inflammation des mélanges gazeux explosifs par des étincelles électriques. II. Théorie de la propagation de la flamme à partir d'un point d'inflammation instantané; Lewis B. et Von Elbe G. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 803-808). — Dans l'inflammation des mélanges gazeux, l'excès d'énergie nécessaire doit être fourni par la source d'inflammation, Cette dernière doit être capable d'amorcer la réaction en produisant une forte concentration locale de chaleur et de composés susceptibles de produire des réactions en chaîne, elle doit fournir l'énergie nécessaire à la production de la plus petite flamme susceptible de se propager elle-même. Une

telle flamme peut être rendue visible par la sphère de combustion du plus petit volume en accord avec la condition que la vitesse de production de la chaleur soit égale à la vitesse de conduction de la chaleur par le gaz non brûlé environnant. L'énergie minimum peut être intégrée en fonction du rayon de cette sphère, en supposant un gradient de température linéaire dans l'onde de combustion. On peut calculer la température et la distribution de l'énergie en fonction du diamètre de la flamme, de la vitesse de combustion, de la température initiale, de la conductivité calorifique, de la densité et de la chaleur spécifique des gaz non brûlés. On a obtenu des résultats concordants avec ceux relevés en pratique, mais on n'a pu déterminer exactement le diamètre des plus petites flammes se propageant par elles-mêmes, ce diamètre est toutefois inférieur au double de la distance d'extinction entre électrodes parallèles. On étudie numériquement le cas de mélanges divers de méthane, d'oxygène et de gaz inertes. — R. JACOB.

Les propriétés semi-conductrices du sulfite stanneux. II. Effet thermoélectrique; Anderson J. S. et Morton M. C. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 185-194). - L'auteur décrit une technique qui permet l'étude simultanée de la conductivité et de la sensibilité thermoélectrique des semi-conducteurs, dans un large domaine de température et dans des conditions telles qu'il est possible de relier ces propriétés à la différence entre la composition de la substance et la composition stœchiométrique. L'effet thermoélectrique du couple Au-SnS-Au a été ainsi mesuré dans le domaine de -80 à +480°C, et relié à la conductivité et au passé chimique du métal. Si l'excès d'élément non métallique, décroît, un accroissement de la sensibilité thermoélectrique lui est associé, mais celle-ci n'est pas une fonction simple de la conductivité ou de l'énergie d'activation de la conduction. Dans le domaine de conduction où un seul mécanisme de conduction opère, la sensibilité thermoélectrique ne dépend pas de la température. A des températures ordinaires, le signe de la force thermoélectromotrice indique une conduction de « trous positifs ». Aux températures et avec les échantillons pour lesquels la conduction intrinsèque est importante, la force thermoélectromotrice change de directions. Il semble y avoir divergence entre les résultats expérimentaux et les prédictions de la théorie de Fowler-Wilson, au sujet des semi-conducteurs en ce qui concerne l'ordre de grandeur de l'effet thermoélectrique et l'influence de la température sur celui-ci.

Les propriétés semi-conductrices du sulfite de plomb; Morton M. C. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 194-201). — L'auteur a mesuré simultanément pour des échantillons de poudre de Pb S comprimé, la conductivité électrique et la sensibilité thermoélectrique. La composition du corps était modifiée par chauffage dans le vide. Un changement progressif de composition fait décroître la conductibilité jusqu'à une valeur minimum, puis croître. Le signe de l'effet thermoélectrique passait, de façon correspondante, de positif à négatif, au fur et à mesure que l'excès d'élément non métallique par

rapport à la composition stechiométrique disparaissait et qu'un excès de métal apparaissait. Les mesures des forces thermoélectromotrices montrent que deux mécanismes opèrent dans le cas du minimum de conductivité : une conduction par électron et une par « trous positifs ». L'influence de la température sur la force thermoélectromotrice dans cette région montre comment, par départ d'éléments non métalliques, le mécanisme de conduction par électron devient de plus en plus important. Tant que la conductivité est due à un mécanisme prédominant, la sensibilité thermoélectrique est presque indépendante de la température. L'énergie d'activation de conduction dépend de la conductivité, comme précédemment pour d'autres semi-conducteurs. Quand la conduction est le fait de deux mécanismes, l'influence de la température sur la sensibilité thermoélectrique n'est pas normale. Une substance de haute conductivité a un coefficient de température négatif pour la conductivité. Les mesures thermoélectriques ne s'accordent pas avec la théorie actuelle des semi-conducteurs impurs.

Potentiel d'oxydoréduction du système Ni(CN)  $\rightleftharpoons$  Ni (CN) $_3$ ; Caglioti V., Sartori G. et Silvestroni P. (Ricerca Sc., 1947, 17, 624-626). Ce travail est le premier d'une série destinée à déterminer, si possible quantitativement, l'action stabilisante qu'exercent, dans les complexes, le nombre et la nature des groupes coordonnés sur le degré de valence de l'atome coordonnant.

Comme premier cas, les auteurs ont choisi le nickel, dont les complexes sont relativement stables sous les formes monovalente et bivalente et pour lequel on dispose aussi de complexes à valence supérieure. Le potentiel d'oxydoréduction sert d'indication sur la stabilisation d'un degré de valence dans le complexe.

On connaît deux mémoires relatifs à la détermination du potentiel d'oxydoréduction du système

$$K_2[Ni(CN)_k] \Leftrightarrow K_2[Ni(CN)_3].$$

Grube a préparé le complexe de nickel monovalent par réduction électrolytique du complexe correspondant de nickel bivalent K<sub>2</sub> [Ni (CN)<sub>4</sub>], mais lorsqu'il a mesuré, par rapport à l'électrode à hydrogène, les potentiels correspondant à diverses concentrations connues des complexes K, [Ni (CH)4] et K, [Ni (CN3], il n'a pas pu calculer le potentiel normal, car dans l'équation électrolytique

$$Ni(CN)_4^{--} \Rightarrow Ni(CN)_3^{--} + CN^-,$$

il n'y a pas moyen de déterminer la concentration de l'ion CN- qui diffuse du liquide cathodique vers la zone anodique.

Tedeschi, de son côté, a calculé le rH de la solution de K<sub>2</sub> [Ni (CN)<sub>3</sub>] en présence d'un excès d'ions CN-.

Les auteurs se sont proposé, à leur tour, de déterminer le potentiel normal d'oxydo-réduction du système Ni (CN) $_{4}^{-} \Rightarrow$  Ni (CN) $_{3}^{-}$  en mesurant les valeurs des potentiels d'oxydoréduction avec un potentiomètre, au même instant que les concentrations des ions Ni (CN) et Ni (CN), à l'aide d'un polarographe relié à la même cellule.

La valeur moyenne obtenue est de 0,401 V.

J. L. SACONNEY.

Étude des produits par co-déposition électrolytique de cuivre et de nickel à partir des solutions d'oxalates complexes; SILVESTRONI P. et SARTORI G. (Ricerca Sc., 1947, 17, 1158-1160). — Ce travail a trait à la co-déposition Cu-Ni, cas dans lequel le diagramme thermique prévoit l'existence de solutions solides en toutes proportions. On a choisi pour ce premier travail des dépôts obtenus à partir de solutions d'oxalates complexes des deux métaux.

Mazzucchelli avait étudié le potentiel dans le cas de l'électrolyse de l'oxalate de Ni et NH4 et de l'oxalate de Cu et NH4. Des résultats obtenus, on déduit que les potentiels de corps, dans les deux cas, sont assez voisins; par exemple avec 2,5 A: dm2, on a + 0,665 V pour le nickel oxalate de NH<sub>4</sub> et +0,815 V pour le cuprioxalate de NH4.

Les auteurs ont examiné la co-déposition des deux métaux à partir des solutions mixtes de ces oxalates.

Les dépôts obtenus ont été analysés chimiquement et aux rayons X et l'on a trouvé qu'ils n'étaient pas constitués de cristaux mixtes, comme le faisait prévoir le diagramme thermique. — J. L. SACONNEY.

### MÉTAUX, ALLIAGES,

# SOLUTIONS SOLIDES.

Sur les solutions solides binaires simples; LAWSON A. W. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 831-842). — On étudie l'effet de la différence des volumes atomiques, entre les deux composants d'une solution solide binaire simple, sur les courbes d'équilibre des phases, en calculant l'énergie de déformation nécessaire pour remplacer un atome par un autre atome plus gros, et vice versa. L'énergie de déformation est introduite dans la fonction d'énergie libre dérivée par la technique quasi-chimique de Guggenheim, et elle conduit à des expressions semblables à celles de Hildebrand pour la ségrégation non symétrique. On utilise également l'équation de Mie-Gruneisen pour calculer l'effet des changements d'entropie de vibration. On trouve que l'effet de ces changements sur l'équilibre des phases est beaucoup plus faible que celui des variations d'énergie. Cette étude quasi-

empirique constitue surtout une approche de première approximation suffisante, et valide quelques expressions thermodynamiques empiriques, sans tenir compte de la température, de la composition ou de l'ordre local. — R. JACOB.

Les phases intermétalliques du système aluminium-manganèse-zinc; RAYNOR G.V. et WAKEMAN D. W. (Proc. roy. Soc., 1947, 190, 82-101). — On étudie le système aluminium-manganèse-zinc dans le domaine allant de o à 95 pour 100 de zinc et de o à 3 pour 100 de manganèse, dans le but de préciser la constitution des alliages au delà du solidus. L'examen micrographique et par les rayons X et l'analyse chimique des cristaux séparés des alliages refroidis très lentement ont montré que, grâce à leur composition, les phases Al<sub>6</sub> Mn, T<sub>1</sub>, Al<sub>4</sub> Mn, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> et Ala Mn peuvent être considérées comme des cristaux de constituants primaires. Les deux composés Ala Mn et Al<sub>4</sub> Mn contiennent de petites quantités de zinc à l'état de solutions solides. Les phases T1, T2 et T3 sont des composés ternaires : T1 est caractérisé par un rapport de quatre atomes d'aluminium pour un des autres métaux, et par un rapport électron-atome égal à 1,85, calculé d'après la théorie de Pauling sur les métaux de transition; les phases T2 et T3 peuvent se représenter respectivement par les formules Al, ZnMn, et Al<sub>11</sub> (Zn, Mn)<sub>5</sub>; le composé Al<sub>3</sub> Mn, qui peut contenir de petites quantités de zinc dissoutes, est en équilibre dans un entectique ternaire (Zn 95 pour 100, Mn 0,05 pour 100, 378° C) avec les solutions solides primaires dans le zinc et l'aluminium respectivement. G. LAPLACE.

Traces de titane; WOOSTER W. A. et MACDONALD G. L. (Nature, 1947, 160, 259). — Quand on porte un morceau de titane sur une surface dure, il laisse une traînée argentée de titane variable avec la nature de la surface support. La dureté du titane est 5 dans l'échelle de Mohs. Applications. — P. OLMER.

Composés organiques du germanium. Synthèse directe à partir du germanium; Rochow E. G. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1729-1731). — Préparation des dérivés alkylés par réaction directe du germanium pulvérisé sur les chlorures d'alkyles corres-

pondants. La préparation des dérivés méthylés du germanium en présence de cuivre comme catalyseur est donnée à titre d'exemple. Le dichlorure de biméthylgermanium bout à 1249, fond à -229, le trichlorure de méthylgermanium bout à 11110. — R. Jacob.

Étude par diffraction des rayons X du système alliage argent-magnésium; Letner H. R. et Sidhu S. S. (J. appl. Phys., 1947, 18, 833-837). — Dans le système argent-magnésium, on note l'existence de 4 solutions solides homogènes. La solution solide primaire  $\alpha$  de magnésium dans l'argent possède une structure cubique à face centrée. La solution solide  $\beta$  a une structure à cube centré. La solution solide  $\gamma$  ne semble pas avoir de structure définie nette, on ne peut lui assigner la structure hexagonale proposée par certains. La solution solide  $\delta$  est à structure hexagonale à maille serrée, identique à celle du magnésium.

Le paramètre de la maille  $a_0$  de la solution solide  $\alpha$  croît avec la concentration en magnésium, mais sans suivre la loi de Vegard. Le paramètre  $a_0$  de la solution solide  $\beta$ , toutefois, croit également avec la concentration en magnésium. Les atomes d'argent et de magnésium sont en désordre dans la phase  $\alpha$  et prennent des places préférentielles dans la place  $\beta$ . L'ordre s'effectue dans toute la phase  $\beta$ , mais il devient le plus complet dans la région contenant une concentration atomique en Mg égale à 50 pour 100.

R. JACOB.

## PROPRIÉTÉS DES SURFACES. ADSORPTION. COLLOÏDES.

Étude par diffraction aux rayons X d'un catalyseur nickel-thorine-kieselguhr utilisé pour la synthèse Fischer-Tropsch; Chakravarty K. M. et Sen R. (Nature, 1947, 160, 907-908). — Diagrammes Debye-Scherrer donnés par ce catalyseur. Modification des raies du kieselguhr au cours du dépôt du nickel et de la thorine. Diagramme obtenu après fonctionnement du catalyseur. — P. Olmer.

Études sur la structure de l'oxyde de chromealuminium et des systèmes de catalyseurs s'y rapportant; Eischens R. P. et Selwood P. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2698-2702). — Les catalyseurs comprenant les métaux suivants : chrome, molybdène, tungstène ou uranium, sur un support d'alumine γ, et préparés par imprégnation, précipitation ou coprécipitation, sont étudiés par mesure des susceptibilités magnétiques et par diffraction aux rayons X. On en déduit les formes cristallines des oxydes métalliques tels qu'ils se présentent dans la masse d'alumine, et leur état de dispersion.

R. JACOB.

La séparation des terres rares par échange d'ions. I. Cérium et yttrium; Spedding F. H., Voigt A. F., Gladrow E. M. et Sleight N. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2777-2781). — Le cérium et l'yttrium sont séparés par adsorption sur résine amberlite IR-1 et élutriation au moyen de solutions acide citrique, — citrate d'ammonium à 5 pour 100. On suit la séparation, en faibles quantités ou en fortes proportions, au moyen d'un traceur radioactif. On étudie l'influence de la concentration en citrate, du pH, du rapport initial Ce/Y et de la

longueur de la colonne de résine sur la quantité de la séparation, et l'on détermine les conditions pour obtenir en quantité appréciable, ces éléments spectrographiquement purs. — R. Jacob.

La séparation des terres rares par échanges d'ions. II. Néodyme et praséodyme; Spedding F. H., VOIGT A. F., GLADROW E. M., SLEIGHT N. R., POWELL J. E., WRIGHT J. M., BUTLER T. A. et FIGARD P. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2786-2792). - Étude de la séparation du néodyme et du praséodyme en solutions de complexes citratés, au moyen de résine synthétique amberlite IR-1, et plus particulièrement de l'effet du pH, du poids initial d'échantillon, de la longueur et du diamètre de la colonne de résine, de la vitesse de passage du liquide, de la composition initiale de l'échantillon de départ. On détermine ensuite les conditions optima pour obtenir de fortes quantités de métaux purs. On peut utiliser une série de colonnes, ou faire passer à plusieurs reprises la solution sur une colonne. Le facteur temps est celui qui détermine les conditions pratiques de séparation. — R. JACOB.

L'échange d'ions comme méthode de séparations. I. La séparation des radioisotopes produits par la fission, comprenant des terres rares, par élution complexe au moyen de résine amberlite; Tompkins E. R., Khym J. X. et Cohn W. E. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2769-2777).—Au moyen de résine amberlite IR-1, et en complexant les cations par les oxalates ou les citrates, principalement ces derniers dans le cas des terres rares, on peut séparer ces cations qu'ils soient à

l'état de traces ou en quantité appréciable. On étudie principalement la séparation zirconium-niobium, yttrium-césium, strontium-baryum, et des terres rares entre elles. Influence des variations de concentration en citrate et du pH, dans la facilité d'élutriation des divers métaux. On a pu ainsi séparer certains isotopes radioactifs et en déterminer les constantes physico-chimiques. — R. Jacob.

L'échange d'ion comme méthode de séparation. II. Séparation de quelques terres rares du groupe cérium (La, Ce, Pr et Nd); HARRIS D. H. et Tompkins E. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2792-2800). — Par utilisation de la méthode de séparations au moyen de colonnes de résines adsorbantes organiques échangeurs d'ions, et en opérant sur les solutions contenant les terres rares sous forme de complexes citratés, on peut obtenir d'excellentes séparations en une seule opération. On peut séparer aisément le praséodyme du cérium, qu'il soit présent en petites ou grandes quantités. Le cérium peut être séparé du lanthane. Un mélange ternaire de néodyme, praséodyme et cérium, en proportions équivalentes, est séparé, avec un bon rendement, en ses trois constituants, en un seul stade, les impuretés des fractions étant inférieures à 0,1 pour 100. — R. JACOB.

L'échange d'ions comme méthode de séparations. III. Études sur l'équilibre des réactions des complexes de terres rares avec les résines synthétiques échangeurs d'ions; Tompkins E. R. et MAYER S. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2859-2865). — Étude des équilibres de distribution des terres rares entre une résine Dowex 50 du type ammonium et des solutions de compositions variées. Pour une composition donnée de la solution, le coefficient de distribution des terres rares entre les deux phases ne dépend pas du rapport poids de résinevolume de la solution. La réaction d'échange suit les relations de la loi d'action de masse. Les constantes d'échanges sont établies pour plusieurs terres rares, leur différence permet d'envisager la séparation des terres rares sans qu'il soit nécessaire de faire appel à la formation de complexes, dans certains cas. Dans le cas où un complexe doit être réalisé, il apparaît que celui dans lequel sont compris trois ions monocitrates, est le meilleur pour la séparation. La concentration en ion ammonium, la concentration totale en terres rares, la concentration en citrate et le pH interviennent dans cette séparation et sont interdépendantes. — R. JACOB.

L'échange d'ions comme méthode de séparation. IV. Analyse théorique des procédés de séparation au moyen de colonnes; Mayer S. W. et Tompkins E. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2866-2874). — On présente une théorie simple pour les séparations au moyen de colonnes d'adsorbants, donnant la répartition du corps dissous dans les phases liquides et solides de la colonne, en fonction du nombre théorique de segments, du volume de la solution dans chaque segment et du nombre de volumes unitaires ayant passé dans un segment en un temps donné. Cette théorie appliquée à la sépa-

ration des terres rares, présentée antérieurement par les auteurs, donne une courbe théorique concordant avec la courbe trouvée en pratique. Elle permet de calculer la pureté de chacune des fractions. On étudie d'autre part l'influence de la vitesse de passage du liquide et de la granulation de la résine adsorbante sur l'efficacité des séparations. — R. JACOB.

La séparation des terres rares par échange d'ions. III. Séparations à l'échelle d'usine-pilote; SPEDDING F. H., FULMER E. I., BUTLER T. A., GLADROW E. M., GOBUSH M., PORTER P. E., POWELL J. E. et WRIGHT J. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2812-2818). — Dans une installation pilote, on réalise la séparation des terres rares au moyen de résine synthétique amberlite IR-100, en utilisant comme liquide séparateur des solutions d'acide citrique à 0,5 pour 100. Les colonnes de résines sont utilisées au nombre de 24, de 10 cm de diamètre et de 240 cm de longueur; on opère à un pH de 3,9. Le développement de moisissures dans la solution de citrate s'est montrée gênante et a été combattue par addition de o,1 pour 100 de phénol. On a ainsi pu obtenir des portions de plusieurs centaines de grammes de néodyme, praséodyme, samarium, avec une pureté de 98 à 99,9 pour 100 et des quantités importantes de portions de terres rares lourdes et d'yttrium, avec une faible teneur en impuretés.

R. JACOB.

Propriétés fondamentales d'une résine synthétique échangeur de cations; BAUMANN W. C. et Eichhorn J. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2830-2836). — L'étude de l'équilibre de l'échange d'ions et de sa vitesse de réaction pour la résine Dowex 50, donne des résultats en accord avec l'hypothèse que la phase résine est équivalente à une solution saline fortement ionisée. En supposant des coefficients d'activité équivalents à ceux des solutions concentrées de chlorures, les données de l'équilibre d'échange peuvent être interprétées au moyen de l'idée de Donnan d'une diffusion dans une membrane. Aux solutions diluées, l'accord avec cette théorie n'est pas obtenu. La loi d'action de masse entre ions à la surface des particules contrôle la vitesse d'échange aux faibles concentrations. La vitesse dépend de la surface, de l'agitation de la solution à la surface, etc. La vitesse de diffusion de H Cl et Na Cl dans la phase résine est environ le 1/5° de celle en solution aqueuse diluée; l'interdiffusion des ions dans cette phase contrôle la vitesse d'échange pour des solutions aqueuses jusqu'à la concentration o, 1 M. - R. JACOB.

L'adsorption par échange des ions en solutions aqueuses par les zéolites organiques. I. Équilibre de l'échange des ions; Boyd G. E., Schubert J. et Adamson A. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2818-2829). — Les équations régissant les réactions d'échange des bases par adsorption sur l'amberlite IR-1 et le zéocarb sont établies en se basant, soit sur le mécanisme d'absorption, soit sur la loi d'action de masse. Elles sont très sensiblement équivalentes quelle que soit la base envisagée. Par mesure des énergies libres de formation du sel métallique de la zéolite, l'ordre d'affinité d'absorption est le suivant : La > Y > Ba > Cs > Rb > K > Na > H > Li. Les

affinités d'adsorption sont déterminées principalement par la grandeur de la charge et des rayons des ions hydratés en solution. L'échange des ions est suivi au moyen de radiotraceurs. — R. JACOB.

L'adsorption par échange des ions en solutions aqueuses par les zéolites organiques. II. Cinétique; Boyd G. E., Adamson A. W. et Myers L. S. Jr (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2836-2848). — On établit les équations donnant la vitesse d'échange des cations métalliques alcalins pour une zéolite de résine artificielle en se basant soit sur la diffusion. soit sur un processus chimique bimoléculaire basé sur la loi d'action de masse. Avec les solutions o, i M et plus en électrolyte total, la vitesse d'échange est contrôlée par la diffusion dans la particule absorbante, et peut se définir au moyen d'une équation contenant une constante dont la grandeur est donnée par le rapport de la constante de diffusion interne au carré du rayon de la particule. Avec les solutions 0,003 M et plus faibles, la diffusion au travers d'un film liquide à la surface de la particule, contrôle la vitesse d'échange; cette dernière se définit au moyen d'une équation contenant une constante simple, dont la grandeur est définie par le rapport de la constante de diffusion de l'ion adsorbant au produit du paramètre d'épaisseur du film par le facteur de distribution de l'équilibre. On étudie en détail l'influence de ces facteurs primaires sur la vitesse d'échange. R. JACOB,

L'adsorption par échange des ions en solutions aqueuses par les zéolites organiques. III. Comportement des lits d'adsorption épais dans des conditions de non-équilibre; Boyd G. E., Myers L. S. Jr et Adamson A. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2849-2859). - La théorie de transfert des ions de Anzelius et Schumann est rectifiée en se servant d'une équation du premier ordre qui s'applique fort bien pour la vitesse d'adsorption dans des essais en un seul stade. Dans cette théorie modifiée, sont intégrées les relations entre la vitesse de réaction, la grosseur des particules de zéolite adsorbante, la vitesse d'écoulement de la solution et la concentration du principal composant de l'électrolyte dissous. Cette théorie permet en principe de calculer le comportement de lits épais d'adsorbants réagissant dans des conditions de non-équilibre. On met au point une méthode continue d'enregistrement de la concentration de l'effluent par l'utilisation de radiotraceurs. A la pratique, on a une assez bonne concordance avec la théorie. Il est possible d'adapter cette théorie à l'étude de la désorption de la colonne de zéolite, et d'établir une relation entre la vitesse de désorption et la vitesse d'écoulement et la concentration en ion principal. — R. JACOB.

L'adsorption par échange des ions en solutions aqueuses par les zéolites organiques. IV. La séparation des terres rares yttriques; Kettelle B. H. et Boyd G. E. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2800-2812). — Technique chromatographique pour la séparation des terres rares au moyen de résine synthétique Dowex 50, en complexant les terres rares au moyen de citrate. Conditions optima de pH pour la séparation des terres cériques et des terres yttriques.

En utilisant une température de 100° C, on réduit grandement la durée de la séparation. On a pu ainsi séparer le lutécium, l'ytterbium, le thulium, l'erbium, l'holmium et l'yttrium en 30 h. Cette méthode permet de vérifier la pureté des métaux. C'est ainsi qu'un échantillon d'oxyde d'erbium spectrographiquement pur, après irradiation aux neutrons et séparation chromatographique, s'est montré contenir 10 p. p. m. de thulium. La séparation de l'yttrium, du holmium et du dysprosium reste toujours délicate, en accord avec les valeurs des rayons ioniques. — R. Jacob.

L'équilibre d'échange des anions dans une résine échangeur d'ions; Kunin R. et Myers R. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2874-2878). — Étude de l'équilibre d'absorption de divers anions, au moyen de l'amberlite 1R 4B, résine du type polyamine, et plus précisément de l'adsorption des acides, de la régénération et de l'échange des anions. Ces trois processus sont de vraies réactions d'échange des anions dont l'équilibre dépend de la structure et de la valence de l'anion, aussi bien que de la constante d'ionisation de l'acide correspondant. L'ordre des « potentiels » d'échange est le suivant : hydroxyde > sulfate > chromate > citrate > tartrate > nitrate > arséniate > phosphate > molybdate > acétate = iodure = bromure > chlorure > fluorure. — R. Jacob.

Purification du zirconium par les colonnes d'échangeurs d'ions; Ayres J. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2879-2881). — En solution aqueuse, le zirconium est présent non sous forme d'ions, mais sous forme colloïdale. De ce fait, il n'est pas adsorbable par l'échangeur d'ions, tandis que les impuretés solubles le sont. On réalise ainsi un moyen rapide et aisé de purification. Dans la présente étude, on examine spécialement l'efficacité de purification du zirconium vis-à-vis du fer, du titane, du béryllium et du lanthane. Le titane est moins aisément séparable que les autres métaux. Par simple passage sur l'échangeur, on a un sel de ziconium à 97 pour 100 de pureté, par double passage, on arrive à 99,4 pour 100. Le rendement en zirconium étant quantitatif, on peut appliquer industriellement ce procédé. — R. JACOB.

L'hétérogénéité des surfaces de catalyseurs. II. Oxyde de zinc-oxyde de chrome, oxyde manganeux-oxyde de chrome, gel d'oxyde chromique; Taylor H. S. et Liang S. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2989-2991). — La technique de mesure de la chimisorption, avec températures croissantes puis décroissantes, révèle que la surface des catalyseurs à base d'oxydes de zinc et de chrome, et du gel d'oxyde de chrome, est hétérogène. Les catalyseurs à base d'oxydes de manganèse et de chrome montrent pas de phénomène de désorptionréadsorption, au cours de l'augmentation de la température. En conséquence, l'isobare, quand la température décroît, est horizontal pendant une période appréciable. Néanmoins, la surface de ce catalyseur présente une hétérogénéité partielle. Il apparaît que l'élimination par pompage à température donnée ne permet pas de faire une distinction entre

l'hydrogène adsorbée chimiquement et celui résultant de l'effet Van der Waals. — R. Jacob.

Études sur la synthèse Fisher-Tropsch. II. Propriétés des catalyseurs au cobalt non réduit; Anderson R. B., Hall W. K., Hewlett H. et Seligman B. (J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 3114-3119). — La surface des catalyseurs au cobalt Fischer-Tropsch précipités et non réduits, est plusieurs fois supérieure à celle du kiéselguhr utilisé comme support. Les catalyseurs préparés avec du kieselguhr naturel ont de plus grandes surfaces que ceux préparés avec du kieselguhr calciné. La surface des catalyseurs non réduits varie de 60 à 150 m2 : g. Le diamètre moyen des pores des catalyseurs granulés varie de 500 à 770 Å, celui des catalyseurs en pastilles de 165 à 310 Å. La surface des catalyseurs pastillés est de 10 à 20 pour 100 inférieure à celle des catalyseurs granulés. Le complexe activeur-carbonate basique de cobalt est précipité principalement dans les vides du kiéselguhr. Sans activeur, ou sans kiéselguhr, les préparations ont une surface par gramme sensiblement égale à celle du complexe du catalyseur. Le kiéselguhr augmente considérablement cette surface du complexe de cobalt. Il est difficile d'obtenir des surfaces reproductibles en préparant le catalyseur en grosse quantité. — R. Jacob.

Mécanique statistique de l'adsorption multimoléculaire. III. Traitement préliminaire des interactions horizontales. Condensation capillaire et hystérésis; Hill T. L. (J. Chem. Phys., 1947, 15, 767-777). — L'auteur passe d'abord en revue l'étude élémentaire des interactions et des changements de phase du premier ordre dans les couches monomoléculaires localisées et mobiles. Il examine ensuite le cas de l'adsorption multimoléculaire, et montre que certaines équations classiques telles que la B. E. T. ne tient pas compte des actions horizontales, qui sont pourtant à la base de l'étude des couches monomoléculaires. Il examine entre autres le cas de l'adsorption sur une surface libre, et celui de l'adsorption entre parois parallèles, et établit des équations tenant compte des interactions horizontales d'une manière approximative. Ces études comprennent l'examen rapide, la méthode d'étude quasi-chimique et l'hystérésis réversible. Il admet, sur la base de calculs de la condensation capillaire, que l'hystérésis réversible comprend l'emploi des portions métastables de l'isotherme d'adsorption. La théorie développée établit en accord avec l'expérience que la courbe d'adsorption doit se trouver au-dessous de celle de désorption. — R. JACOB.

La surface de couche des solutions colloidales et la dimension des particules colloidales; Mokrushin S. G. (Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 1-2). — L'auteur décrit les couches superficielles, minces et invisibles, comme formées spontanément par une coagulation — dans deux dimensions — d'hydrosols positivement chargés. La méthode de Langmuir-Blodgett établit que l'épaisseur du film monomiscellaire d'hydroxyde ferrique colloïdal est de 3-4 mµ et l'on trouve que les miscelles ont la forme plaque.

L'adsorption des vapeurs sur le mercure. III. Substances polaires; Kemball C. (Proc. roy.

Soc., 1947, **190**, 117-137). — On a adsorbé sur le mercure de l'eau, de l'acétone et des alcools normaux de méthyl à hexyl. Toutes ces substances donnent lieu à adsorption réversible et, à l'exception de l'eau, il y a formation de films gazeux aux basses pressions. Les alcools méthylique et éthylique montrent le phénomène d'adsorption d'une seconde couche à plus haute pression, la couche double ayant une aire moléculaire moitié de la monocouche originale. L'acétone donne naissance à une couche double, puis triple, avec une aire moléculaire égale au tiers de l'aire originale. On pense que la propriété de formation de multicouches est propre aux petites molécules partiellement polaires. Dans le cas des films gazeux des alcools n-butylique, n-amylique et n-hexylique, les aires moléculaires et les données thermodynamiques sont d'accord pour indiquer que les molécules sont étalées à la surface. Ces trois substances donnent lieu à la formation de condensation liquide à plus haute pression; ce changement de phase est accompagné par une augmentation d'entropie. — G. LAPLACE.

Adsorption de vapeur d'eau dans les appareils à vide poussé; Norrish R. G. W. et Russell K. E. (*Nature*, 1947, **160**, 57). — On peut éliminer ce phénomène gênant par l'emploi de parois hydrophobes, en traitant la surface du verre par une solution de « Cetavlon » C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N+Me<sub>3</sub>Br dont une couche adsorbée en surface correspond à un hydrocarbure. — P. Olmer.

Isotherme d'adsorption d'une émulsion photographique pour les ions uranyles et plomb; Broda E. (Nature, 1947, 160, 231-232). — Dans la méthode d'immersion, la plaque est complètement plongée dans une solution de l'élément dont elle doit s'imprégner. Résultats obtenus pour les plaques Ilford utilisées dans les mesures de traces radioactives. Quantité d'uranium absorbée en fonction du temps d'immersion, du pH, de la concentration de la présence d'autres sels, etc. L'isotherme d'adsorption pour l'uranium est bien représenté par l'équation

$$\log T = \log A + f \log c,$$

A étant une constante et f ayant la valeur 0,80. Résultats pour le plomb. — P. Olmer.

Isothermes d'adsorption à partir de mesures chromatographiques; Glueckauf E. (*Nature*, 1947, 160, 301). — On utilise l'équation

• 
$$q = f(c) = \frac{\mu_c + vc_v}{x_t} - \alpha c_v$$

où q est la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant,  $x_t$  la quantité totale d'adsorbant dans la colonne,  $\alpha$  l'espace libre de l'adsorbant;  $\mu_c$  la fraction totale évaluée après le point de concentration c. Cette équation peut être considérée comme étant l'enveloppe de la fonction

$$m = q_f x_f - \frac{c + \alpha x_f}{c_f},$$

ou m est la quantité totale de soluté utilisé.

P. OLMER.

Rencontres des gouttelettes d'un nuage; SWINBANK W. C. (Nature, 1947, 159, 849-850). — Expériences réalisées sur des brouillards obtenus à partir de différents liquides : eau, huile alcool, benzine, etc. En aucun cas on n'a pu mettre en évidence de coalesence entre les différentes gouttelettes, l'énergie mécanique de collision étant insuffisante pour surmonter la barrière que constitue, au moment de la coalescence, l'augmentation d'énergie surperficielle par suite de la distorsion des gouttes. — P. Olmer,

Déshydrogénation catalytique des naphtènes (Étude cinétique); Herington E. F. G. et Rideal E. K. (*Proc. roy. Soc.*, 1947, **190**, 289-308). — Les auteurs abordent l'étude cinétique de la déshydrogénation catalytique des naphtènes en utilisant comme catalyseur un oxyde de chrome sur support d'alumine à des températures de l'ordre de 400°.

Dans les produits de la déshydrogénation du cycle hexane on a pu caractériser et doser du cyclohexène et l'on a pu montrer que, à 450°, les réactions secondaires de formation d'oléfines autres que le cyclohexène se font à une vitesse égale à 1/100° seulement de celle de la réaction principale. Si le temps de contact est suffisamment long on peut arriver à obtenir une concentration stationnaire en oléfine.

Il résulte de l'étude du taux de déshydrogénation du cyclohexène que la porte de la première paire d'atomes d'hydrogène par le cyclohexane est le stade lent de la réaction. Pour ce stade on a obtenu une

énergie d'activation de 36 kcal: molg.

La variation avec la température de la concentration stationnaire en oléfine indique d'autre part que pour le cyclohexane et le méthylcyclohexane la perte de la première paire d'atomes d'hydrogène est le stade de la plus grande énergie d'activation. La variation de la vitesse de réaction avec la pression et son comportement lorsque l'on mélange de l'azote et du benzène aux réactifs montre que ceux-ci agissent surtout comme diluants. — J. L. SACONNEY.

Adsorption multimoléculaire des gaz par les surfaces composées; MAC MILLAN W. G. (J. Chem. Phys., 1947, **15**, 390-397). — La formule classique de Brunauer, Emmett et Teller pour l'adsortpion d'un gaz sur une surface homogène, est étendue au cas où la surface est composée d'un mélange de deux sortes de surfaces de cette même qualité, dans le but d'expliquer des anomalies constatées lors de l'adsorption du gaz en une seule couche moléculaire. L'équation, théorique, peut être grandement simplifiée au cas où le paramètre d'énergie d'adsorption, pour chaque surface composante, est nettement supérieur à l'unité, ce qui est le cas pour l'adsorption de l'azote, de l'argon etc., à basse température. Appliquée à l'adsorption de l'azote par des surfaces de sels minéraux, cette équation donne des résultats meilleurs que la BET classique. Pour la région, où cette dernière donne des résultats concordant avec la pratique, sur la base de surface à deux composants, on peut obtenir deux régions de l'isotherme, reliées à l'équation de BET par deux jeux différents de paramètres. C'est la région inférieure qui donnerait lieu aux adsorptions de saturation, constatées en présence d'adsorptions inférieures à une épaisseur de molécule. — R. JACOB.

La vitesse d'adsorption du phosgène et de la chloropicrine par le charbon de bois: Dole M. (J. Chem. Phys., 1947, **15**, 447-454). — En utilisant la relation existant entre la constante de vitesse d'adsorption et la fente maximum des courbes concentration de l'effluent temps, tirées de l'équation de vitesse d'équilibre de Bohart et Adams, on pent calculer une vitesse absolue pour l'adsorption du phosgène. L'étude de résultats antérieurs, par cette méthode, montre que la diffusion dans les parties les plus accessibles, est plus rapide que la vitesse observée, mais qu'elle est plus faible dans les surfaces les moins accessibles. Le calcul des vitesses d'adsorption par l'équation de Glasstone, conduit aussi à un ordre de grandeur plausible pour cette vitesse, à condition de faire certaines hypothèses sur la nature de l'état activé. L'adsorption dépend'donc à la fois de la diffusion et de la réaction de surface, et il est nécessaire de tenir compte de cet état pour la compréhension exacte de la vitesse d'adsorption. Dans le cas du phosgène, la diffusion a moins d'importance que la réaction de surface. — R. JACOB.

L'hétérogénéité des surfaces de catalyseurs pour chimisorption. I. Oxyde de zinc; TAYLOR H. S. et Liang S. C. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1306-1312). — Détermination des isobares d'adsorption sur l'oxyde de zinc à des températures variées. On trouve une désorption d'hydrogène chimiquement absorbé par une surface par élévation de la température, dans un certain intervalle de température, à pression constante. La désorption est suivie d'une nouvelle adsorption chimique du gaz. Cette adsorption de l'hydrogène, en supplément à celle de Van der Waals, se manifeste à 80°K sur l'échantillon éxaminé, dont la surface présente une hétérogénéité marquée. Ce phénomène étant généralisé, on étudie son influence sur la détermination des énergies d'activation, d'adsorption, et sur la catalyse de surface. — R. JACOB.

Magnésie activée. II. Adsorption des fluorures en solutions aqueuses; Zettlemoyer A. C., ZETTLEMOYER E. A. et WALKER W. C. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1312-1315).— Détermination des isothermes d'adsorption des ions fluorures par une série de magnésies activées. Pour établir une relation entre la surface de la magnésie et les vitesses d'hydratation de la magnésie et de fixation des ions fluorures, des tentatives négatives ont été réalisées. Il n'y a pas de rapport entre la surface de la magnésie et la fixation du fluor. Toutefois les deux vitesses considérées semblent augmenter avec la finesse de la magnésie. La fixation du fluorure s'effectue en trois stades : a. hydratation partielle de la magnésie; b. métathèse entre le fluorure de sodium et la magnésie hydratée pour donner du fluorure de magnésium et de la soude; c. fixation du fluorure de magnésium à l'oxyde de magnésium.

R. JACOB.

La sorption de l'hydrogène sur l'alumine; RUSSELL A. S. et STOKES J. J. Jr. (J. Amer chem. Soc., 1947, 69, 1316-1319). — Mesure de la sorption d'hydrogène par diverses qualités d'alumines de 400 à 900°C, sous des pressions de 9 à 620 mm de Hg. La sorption est de l'ordre de 0,05 à 0,2 cm³ par grame, elle croît lorsque la température s'abaisse, et elle croît proportionnellement à la quatrième puissance de la pression. L'équilibre est lent et difficile à atteindre et l'on note une certaine réaction irréversible avec l'alumine. La sorption est sensiblement la même pour toutes les alumines malgré des surfaces nettement différentes.

R. JACOB.

Catalyse de la réaction du chlore avec l'acide oxalique. Complexes du manganèse trivalent dans les solutions contenant de l'acide oxalique: TAUBE H. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1418-1428). — Étude de la vitesse de réaction du chlore et de l'acide oxalique en présence de manganèse trivalent comme catalyseur, en fonction de la température et de la concentration de diverses substances influençant cette vitesse. La vitesse initiale est indépendante de la concentration en chlore, elle est du premier ordre par rapport à la concentration en catalyseur et varie d'une manière complexe avec la concentration en acide oxalique. Le stade lent de la catalyse correspond à la décomposition monomoléculaire au complexe MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A basse concentration en acide oxalique, la vitesse est réduite du fait de la dissociation de ce complexe, tandis qu'aux fortes concentrations en acide oxalique elle est réduite du fait de la transformation de  $MnC_2O_4^+$  en  $Mn(C_2O_4)_2^-$ .— R. Jacob.

Isothermes d'adsorption de l'éthylène à — 183°; BURWELL R. L. Jr., SMUDSKI P. A. et MAY T. P. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1525-1529). — La détermination des isothermes d'adsorption de l'éthylène est utilisée pour mesurer la surface d'une feuille d'aluminium soumise à divers décapages et traitements anodiques. Les résultats concordent avec l'hypothèse d'une structure poreuse des films anodiques. Les isothermes obtenus sont de deux types, l'un en forme de S, l'autre avec portion linéaire. Il peut se faire que

la nature de la surface adsorbante intervienne et influence le type d'adsorption qui se produit aux températures pour lesquelles la phase condensée stable est le solide. — R. JACOB.

Procédés d'oxydation. XIX. Catalyse par la quinone dans l'autooxydation des hydroquinones; Luvalle J. E. et Weissberger A. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1576-1582). — Étude de l'autooxydation de la pseudo-cumohydroquinone, de la 2.5-diméthylhydroquinone, de la toluhydroquinone, et de l'hydroquinone. La saturation de la catalyse par la quinone dans l'autooxydation de la première quinone est explicitée. Cette hypothèse est corroborée par le fait que l'indifférence apparente de l'autooxydation de l'hydroquinone et de ses homologues inférieurs, à la présence des quinones respectives, est causée par le fait que la catalyse par quinone atteint sa saturation à des concentrations en quinones plutôt basses.

R. JACOB.

La mesure des potentiels à l'interface entre la silice vitreuse et les solutions de chlorure de thorium et de chlorure de lanthane; Wood L. A. et Robinson L. B. (J. Amer. chem. Soc., 1947, 69, 1862-1866). — Les mesures du potentiel zéta à l'interface ont donné, pour le chlorure de lanthane:

Conc. en LaCl<sub>3</sub> (mol:1)... 
$$\begin{cases} 10^{-3} & 2.5.10^{-5} \\ 10^{-5} & 5.10^{-5} \end{cases}$$
 Diff. de potentiel (mV)... 
$$\begin{cases} +17 & +2 \\ -13 & -14 \end{cases}$$
 —28

Pour le chlorure de thorium :

Conc. en Th 
$$Cl_*$$
 (mol:1)...  $10^{-3}$   $-10^{-5}$   $10^{-6}$   $10^{-6}$  Diff. de potentiel (mV)...:  $+114$   $+161$   $+156$   $+45$  R. JACOB.

## CHIMIE PHYSIQUE

### STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Nouveaux résultats fournis par les recherches physiques sur le noyau; Scherrer P. (Actes Slé Helv. des Sci. nat. Bâle, 1941, p. 52-68).

\* Détermination de la vie moyenne d'un méson; Cocconi G. (Ricerca sci., 1941, 419, 421-425). — La vie moyenne du méson est calculée en comparant les fréquences d'une radiation cosmique après son passage à travers un milieu raréfié (air) puis à travers un milieu condensé (Pb). La vie moyenne est trouvée égale à 3: 4 10<sup>-6</sup> s.

Sur la mécanique ondulatoire des corpuscules élémentaires; Kwal B. (C. R., 1944, 218, 613-615).—Comme suite à une note précédente (Ibid., 1944, 218, 548), l'auteur établit et discute pour les différentes valeurs de j, les équations secondaires: équations mixtes ou combinées et équations mixtes-composées.

Y. MENAGER.

\* Noyaux atomiques. Radioactivité. I. FLEISCH-MANN R. (Phys. in regelmäss. Ber., 1940, 40, nº 1, 17-48).

— Gènéralités. Les noyaux stables: masses exactes, moment magnétique et mécanique neutrons, autres particules, stabilité nucléaire.

Sur une méthode physique d'extraction des radioéléments de bipartition des atomes lourds et mise en évidence d'un radiopraséodyme de période 13 jours; JOLIOT F. (C. R., 1944, 218, 733-735). — Le principe de la méthode est le suivant: les fragments violemment projetés lors des bipartitions explosives des atomes d'Ur sont capables de quitter des couches minces uranifères et d'être recueillis sur un support réalisé pratiquement par des disques de papier-filtre interposés entre d'autres disques de papier couverts d'une couche mince d'oxyde d'Ur; on extrait les radioéléments par lavage des papierfiltres avec une solution chlorhydrique chaude. L'auteur expose les résultats qu'il a obtenus relativement aux terres rares et à l'yttrium et qui lui ont permis de mettre en évidence l'existence d'un praséodyme de période 13 jours + 0,5 jours et dont l'énergie maximum des rayons β associés est 0,98 + 0,05 MeV; ces rayons sont des rayons \beta négatifs.

Y. MENAGER.

Réaction du noyau du fluor avec des neutrons rapides; Scherrer P. et Wæffler H. (Actes Sté helv. des Sci. nat. Bâle, 1941, p. 91).

\* L'interaction des neutrons et rayons  $\gamma$  avec du glucinium; Funger E. et Bothe W. (Z. Phys., 1944, 122, no 9-12, 769-777). — Étude dans le glucinium des longueurs de diffusion des neutrons thermiques, de l'accroissement des neutrons avec  $\operatorname{Ra}\alpha + \operatorname{Gl}$  et  $\operatorname{Ra}\alpha + \operatorname{Neutrons} F$ .

- \* L'absorption des neutrons thermiques par le carbone; Bothe W. et Jensen P. (Z. Phys., 1944, 122, nº 9-12, 749-755). — Mesure des longueurs de diffusion des neutrons thermiques dans une électrode de graphite et calcul du coefficient d'absorption.
- \* Le freinage de neutrons dans le carbone, l'eau et l'eau lourde; Jensen P. (Z. Phys., 1944, 122, nº 9-12, 756-778). Exposé de la méthode, mesures dans le C, mesures et résultats avec OH<sub>2</sub> et OD<sub>2</sub>.

Sur une très courte durée de vie de l'atome de cadmium à l'état excité par la raie 2288 Å; SOLEILLET P. et PLOQUIN J. (C. R., 1943, 217, 368-370). — La vapeur de Cd étant excitée par la raie de résonance 2288 A, on a calculé les courbes de la polarisation en fonction du champ magnétique de la lumière émise. La vapeur ne comporte dans ces conditions, en dehors des isotopes de spin nucléaire nul. que des isotopes de spin nucléaire 1/2. On a confronté avec l'expérience les courbes représentant deux grandeurs  $p_1$  et  $p_2$ , définies elles-mêmes par des rapports d'intensité des composantes du faisceau selon trois axes trirectangles. On arrive à trouver une durée de vie de 3,8.10-6, valeur qui est à peine le sixième de celle que prévoit la théorie classique. Les auteurs expliquent cette faible valeur par une structure creuse de la raie excitatrice, dont seules les ailes provoqueraient l'excitation de l'atome.

Y. MENAGER.

- \* Production de radiocuivre sous forme impondérable; Born H. J. et Drehmann U. (Naturwissenschaften, 1944, 32, 159). — A partir de sulfate de Cu irradié par des neutrons Li-D, puis soumis à un traitement chimique, l'auteur a obtenu, en solution ammoniacale, une concentration très élevée de radiocuivre. Le sel de Zn est récupérable.
- \* Activation du lanthane par les deutérons; MAURER W. (Naturwissenschaften, 1944, 32, 224-225). Un 140 La, de demi-période 44 h a été obtenu par irradiation de O<sub>2</sub>La<sub>2</sub> au moyen de deutérons. Le résultat est considéré comme conforme à ceux de von Bothe et de Götte, non à ceux de Pool et Guill.
- \* Sur la question d'une activité naturelle α du dysprosium; Gysae B. (Naturwissenschaften, 1944, 32, 219-220). L'examen au compteur de préparations de grande pureté n'a pas confirmé l'activité naturelle α du dysprosium, antérieurement présumée par v. Hevesy et Pahl.
- \* Sur la désintégration du thorium et du protoactinium; Amaldi E., Bocciarrelli D. et Tra-Bacchi G. C. (*Ricerca sci.*, 1941, **19**, 134-138). — On montre dans le cas du Th l'existence de processus successifs de désintégration. Les données expérimen-

tales sont en bon accord avec les précisions théoriques de Bohr.

Sur un spectrographe électrostatique permettant d'évaluer la charge des fragments nucléaires de l'uranium; Magnan C., Chanson P. et Ertaud A. (C. R., 1944, 218, 712-714). — Le système est formé par un condensateur cylindrique, porté à une haute tension et utilisé de telle façon que les fragments, dont les vitesses initiales sont parallèles à l'axe, convergent sur une surface cylindrique coaxiale. suivant des cercles dont les plans sont normaux à l'axe de symétrie. L'équation des trajectoires montre que les lois de focalisation ne dépendent, en dehors de certains paramètres, caractéristiques géométriques de l'appareil, que de la tension appliquée, de la charge des fragments et de leur énergie cinétique ou du rapport W/e. Y. MENAGER.

Sur le rayonnement de faible énergie du radioactinium; TE-TCHAO O. et SURUGUE J. (C. R., 1944, 218, 591-593). — Deux séries de déterminations ont été faites, l'une d'énergie, l'autre d'intensité, des raies de conversion interne du radio-Ac dans le domaine des faibles énergies, en vue d'examiner spécialement le cas du rayonnement y de 50 eKV. On a dans ce but, comparé le rayon de courbure des raies observées à celui des raies de RaB, de Br 658 et 763, correspondant à la conversion du rayonnement y de 53 ekV. Toutes corrections faites, les résultats des mesures, groupés en tableau, attribuent 16 raies à la transformation RdAc -> AcX. Parmi elles, une raie Ef, auparavant attribuée à l'actinon, peut correspondre au rayonnement y de 50 ekV et deux raies Fa et Fa<sub>1</sub> correspondent au rayonnement γ de 57 ekV. Y. MENAGER.

Relation entre l'énergie maximum des rayons  $\beta$  des radio-éléments artificiels et la masse superficielle les absorbant de moitié; Perey M. (C. R., 1944, 218, 714-716). — L'absorption de moitié du rayonnement  $\beta$  de radioéléments artificiels produit par irradiation au moyen de neutrons lents (réaction n,  $\gamma$ ) a été étudiée sur les corps suivants:

Il existe entre l'énergie et la masse qui produit l'absorption de moitié une relation linéaire qui a permis de calculer, en première approximation, l'énergie maximum d'un rayonnement  $\beta$  non encore étudié à la chambre Wilson pour les corps

 $^{46}_{29}$ Cu,  $^{34}_{34}$ Se,  $^{408}_{47}$ Ag,  $^{422}_{57}$ Sb,  $^{430}_{50}$ Ba,  $^{440}_{57}$ La,  $^{442}_{59}$ Pr,  $^{454}_{62}$ Sm,  $^{482}_{79}$ Sa,  $^{487}_{74}$ W,  $^{404}_{76}$ Os.

En faisant un étalonnage avec trois corps convenablement choisis, Au, I, Cl, par exemple, on pourrait utiliser, dans d'autres conditions de mesure, cette méthode de détermination des énergies.

Y. MENAGER.

\* L'énergie atomique; (Gas J., 1945, 246, 365).

— Séparation des isotopes. Contrôle de la dissociation

nucléaire. Coût de la production. Conditions dans lesquelles l'énergie atomique pourra remplacer les autres sources d'énergie.

\* Les briseurs d'atomes au service de la médecine. Le cyclotron; (Nature, Paris, 1945, 3093, 232-234). — Généralités sur le mécanisme du cyclotron, la production des radioéléments et leurs applications en biologie et en physique.

Application à la chimie et à la biologie des « indicateurs » radioactifs; Süe P. (J. Chim. phys., 1943, 40, 17-24). — En irradiant par des neutrons thermiques le cacodylate de sodium, l'auteur a préparé du radioarsenic <sup>76</sup> As qu'il a rassemblé chimiquement et transformé en trichlorure As\*Cl<sub>3</sub> ou en arsénite de sodium As\*O<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>. Ces sels ont été utilisés à la synthèse de la dichloro-β-chloravinylarsénine Cl<sub>2</sub>As\*—CH = CHCl et de l'arsanine sodique, sel de Na de l'acide oxy-2-acétylamidophényl-4-arsinique-1; ces composés destinés à des études biologiques, ont été préparés sur de très petites quantités et en des temps réduits. D'autre part l'auteur a étudié les concentrations du radioarsenic en sulfure et en arsénite d'argent et établi le bilan de ses extractions.

Y. MENAGER.

Sur l'obtention de la thyroxine marquée par le radioiode et son comportement dans l'organisme; Joliot F., Courrier R., Horeau A. et Süe P. (C. R., 1944, 218, 769-771). — On a préparé du radioiode  $^{191}$  de période 8 jours en irradiant du tellure à l'aide d'un faisceau de deutérons de 8  $\mu$  A, 6,7 MeV. Puis on s'est servi d'un mélange (I \* + I) à l'état d'iodure pour préparer la thyroxine à partir de la diiodothyroxine selon la réaction (1). Une solution

sodique de cette thyroxyne marquée a été injectée dans la veine marginale de lapines gestantes qu'on a sacrifiées après quelques heures; on a mesuré la radioactivité des organes, des humeurs et des fœtus et on a dosé l'I ionique, la diiodotyrosine et la thyroxine. Les résultats montrent que l'organisme élimine plus intensément l'I hormonal administré que l'I ionique, dont une fraction est très vite utilisée à la synthèse des substances thyroïdiennes. La répartition des deux formes d'iode dans le sang est très différente : l'iodure est en quantité semblable dans le plasma et les globules, tandis que l'hormone est abondante dans le plasma et ne semble pas pénétrer dans les globules. Une partie notable de la thyroxine administrée est dissociée dans l'organisme, avec formation de diiodotyrosine et d'I ionique. Enfin la thyroxine injectée pénètre à la fois dans la thyroïde et dans l'hypophyse, ce qui peut expliquer la mise au repos de la glande endocrine par l'hormone correspondante.

Y. MENAGER.

# PROPRIÉTÉS DES ATOMES - POIDS ATOMIQUES

Comparaison des spectres d'étincelle ultraviolets du fer et du cuivre; RICARD R. et CHARMETANT C. (C. R., 1943, 217, 346-347). — Les spectres d'étincelle de Fe et Cu ont été directement comparés en photographiant le spectre d'une étincelle condensée entre deux électrodes de Fe recouvertes d'une mince couche de Cu. Les résultats présentent une bonne concordance avec ceux de Green (Phys. Rev., 1939, 55, 1209). Un tableau groupe les données relatives aux raies susceptibles de servir de repères ou de contrôle pour les mesures d'interpolation dans la région de 2.000-2.250 Å; la plupart de ces raies appartiennent au spectre Feii. Y. MENAGER.

\* Sur le poids atomique du sélénium; Honigschmid O. et Görhardt L. (Naturwissenschaften, 1944, 32, 68). — Détermination du poids atomique de Se par dosage de Cl du chlorure de sélényle. La valeur obtenue confirme celle de la table internationale, basée sur la synthèse du séléniure d'argent.

Comparaison des poids moléculaires obtenus à partir de la densité et des données des rayons X. Les poids atomiques du calcium et du fluor; Hutchinson D. A. (J. Chem. Physics, 1945, 13, 383-387). — De la densité et des dimensions réticulaires, et supposant connus les poids atomiques de C, Cl, K, Li, Na, on déduit ceux de Ca (40,0849 ± 0,0030) et F (18,9967 ± 0,013). Ces valeurs sont considérées comme actuellement les meilleures.

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

Sur l'estimation, en phase gazeuse, des isotopes de l'hydrogène et de leurs formes allotropiques; Viallard R. (C. R., 1943, 217, 349-351). — La méthode de conductibilité thermique utilise la différence existant, aux basses températures, entre les chaleurs spécifiques des différentes formes allotropiques de H<sub>2</sub>. L'auteur décrit la technique du procédé, basé sur la mesure du rapport des résistances de deux filaments métalliques enfermés dans des cellules en verre identiques, contenant l'une le gaz à étudier, l'autre un gaz de référence. Il indique les caractéristiques des cellules et l'influence de facteurs tels que l'état de surface du métal et la présence d'impuretés. La méthode atteint une précision de 1 %, ce qui la rend propre à certaines études de cinétique chimique. Y. MENAGER.

Séparation par diffusion thermique des isotopes ordinaires et radioactifs de l'hydrogène; SEABORG G. T., WAHL A. C. et KENNEDY J. W. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 639-640). — L'étude de la séparation de mélanges de H¹, de H² et de H³ radioactif confirme que le facteur de séparation par diffu-

sion thermique est indépendant des concentrations relatives des composants.

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

Une confirmation de la théorie de la diffusion thermique; Taylor T. I. et Glockler G. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 843-844). — La variation de concentration en C<sup>13</sup>H<sub>4</sub> dans une colonne à diffusion thermique confirme la théorie.

M. BASSIÈRE.

La concentration de C<sup>13</sup>; HUTCHISON C. A., STEWART D. W. et UREY H. C. (*J. Chem. Physics*, 1940, 8, 532-537). — Essai de plusieurs réactions d'échange; la plus efficace est celle entre CNH gaz et CNNa dissous. Production 0,15 g de C<sup>13</sup> par jour.

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

\* Détermination photométrique des isotopes rares. Abondance relative d'isotopes et poids atomique du nickel; EWALD H. (Z. Phys., 1944, 122, nº 9-12, 686-696). — La méthode photométrique permet la détermination des isotopes à partir d'un élément étalon. Détermination des rapports des isotopes du nickel:

Poids atomique: 58 60 61 62 64
Pourcentage: 69,18 25,82 0,97 3,28 0,75
Erreur probable: 1 % 2 % 3 % 2 % 4 %
Poids atomique du nickel: 58,66<sub>2</sub> ± 0,025

L'effet isotopique et la loi des rapports; EDGELL W. (J. Chem. Physics, 1945, 13, 539-546). — Calcul de l'effet isotopique sur les coordonnées normales et les fréquences de vibration moléculaires, par la méthode des perturbations. Cela permet de formuler avec précision les conditions de validité de la loi des rapports (par exemple :  $\nu_i(\text{CD}_3\text{Cl})/\nu_i(\text{CH}_3\text{Cl}) = \nu_i(\text{CD}_3\text{Br})/\nu_i(\text{CH}_3\text{Br})$ . Ces conditions sont très restrictives; on propose une autre loi, moins précise, mais d'application plus générale, qui ne suppose que la connaissance assez précise de la symétrie des coordonnées normales. Application satisfaisante à CD<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>D, CHD<sub>3</sub>, CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>Cl, ND<sub>3</sub>, B<sup>10</sup>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>. M. BASSIÈRE.

\* Le spectre électronique de raies de l'élément 93; Philipp K. et Riedhammer (Naturwissenschaften, 1944, 32, 216). — Par dépôt sur fil mince de Pt d'une solution chlorhydrique, on est amené à discerner 6 raies. Énergies calculées.— II; Philipp K., Riedhammer J. et Wiedemann M. (ibid 1944, 32, 229-230). — Reprise d'une détermination antérieure avec une préparation plus riche en élément 93. Le nombre de raies discriminées est porté de 6 à 10.

# STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

\* Classification des éléments. III. Position du cérium dans la classification périodique; LORING F. M. (Chem. Products, 1945, 8, 54-56). — Classification de Ce dans le groupe IV.

Sur une application de la méthode broglienne à l'étude des propriétés chimiques des éléments des terres rares et des transuraniens; DAUDEL R. (C. R., 1943, 217, 396-397). — La méthode, qui

s'appuie sur la statistique de Fermi-Dirac, consiste à déterminer les énergies et les fonctions d'ondes de divers électrons des atomes. Appliquées aux éléments des terres rares et des transuraniens, elle montre que, lorsqu'on tient compte de l'interaction internégatonique, un négaton d'une couche superficielle peut se situer dans une région très profonde de l'atome et vice-versa. Par exemple, pour Ce ou Pr, les négatons 4 f sont quasi superficiels, tandis qu'ils deviennent très profonds pour l'élément suivant; par contre, pour tous les transuraniens, les négatons 5 f sont très internes. La conséquence au point de vue chimique est que la valence de Ce et Pr peut dépasser 3 (4 dans les dérivés cériques, 5 dans Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), tandis que la valence des autres éléments des terres rares ne dépasse pas 3 (ThO<sub>3</sub>, seule exception, comporte peut-être un pont d'oxygène); de même dans les « uranides », la valence ne pourrait dépasser 6. Y. MENAGER.

Constantes moléculaires et théories chimiques. V. Quelques remarques sur les constantes physiques et les théories des états de valence supérieure; Samuel R. (J. Chem. Physics, 1945, 13, 572-584). — Réponse à un article de Wheland, ibid., 1945, 13, 239, où l'auteur maintient le point de vue développé précédemment (ibid., 1944, 12, 167, 180, 380, 521).

M. BASSIÈRE.

Constantes de forces des molécules triatomiques; GLOCKLER G. et TUNG J.-Y. (J. Chem. Physics, 1945, 13, 388-396). — Dans le cas général, une molécule XYZ fait intervenir 6 constantes de forces dont 3 seulement sont calculables à partir des fréquences fondamentales. Pour une molécule isocèle il y a 4 constantes que l'on peut calculer des qu'on exige qu'elles aient des valeurs réelles. Extension aux molécules linéaires symétriques et asymétriques. Application aux forces de liaisons CO et CS.

(Angiais.) M. BASSIÈRE.

Sur les centres d'attraction de Van der Waals; London F. (J. phys. Chem., 1942, 46, 305-316). — L'auteur applique la théorie des forces de dispersion à des oscillateurs électroniques dont la symétrie n'est plus sphérique, et à des molécules étendues (spectres de transfert de charges). Une application possible est le calcul des forces à grande distance des macromolécules, comme celles de caoutchouc. La plasticité de ces substances serait liée à la mobilité des centres d'attraction le long des chaînes moléculaires.

M. BASSIÈRE.

Formule développée de l'acétate complexe de glucinium; Quinet M. L. (C. R., 1944, 218, 757-759). — La formule doit rendre compte d'une part de la dissimulation de Gl, d'autre part de l'insolubilité du composé dans les acides: elle doit donc présenter des liaisons semi-polaires où O serait donneur vis-àvis de Gl accepteur. On est ainsi conduit à la formule (I, A ou B), où Gl aurait une coordinance 6 (au lieu de la coordinance 4 admise jusqu'ici). Ce schéma aurait l'avantage d'expliquer par la formation de peroxydes:

les réactions parfois explosives qui ont été signalées et d'établir la constitution de nombreux sels basiques, en particulier de l'acétate précédemment décrit (*Ibid.*, 1944, **218**, 675) qui aurait la formule (II).

(II)

Y. MENAGER.

Polyiodures de césium. IV. Note sur la formule moléculaire du tétraiodure de césium; Hubard S. S. (J. phys. Chem., 1942, 46, 227-229). — La structure électronique, la susceptibilité magnétique, la réaction avec le chloroforme indiquent que la formule réelle du tétraiodure de césium est I<sub>8</sub>Cs<sub>2</sub>. La stabilité des iodures de césium est attribuée à une configuration de résonance du groupe halogène.

M. BASSIÈRE.

Ions complexes. VI. Les moments magnétiques de quelques ions complexes de Fe (III); Werbell B., Dibeler V. H. et Vosburgh W. C. (J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 2329-2334). — Les susceptibilités magnétiques de divers ions de Fein en solution aqueuse ont été mesurées par la méthode de Gouy. Le moment magnétique de Fein est égal à la valeur théorique, 5,92 magnétons de Bohr (pas de changement du nombre d'électrons couplés), en solution

perchlorique en présence d'un excès d'acide perchlorique, dans les complexes oxalique, 8-hydroxyquino-léine-sulfonique, chlorhydrique, sulfocyanhydrique et dichloracétique. Dans la formation des complexes acétique, monochloracétique, phosphorique-acide, lactique, tartrique, citrique et aminoacétique, le moment magnétique décroît, la variation de celui-ci dépendant et de l'excès de l'anion et de l'acidité.

M. HAÏSSINSKY.

L'antiferromagnétisme des ions ferreux. Susceptibilité magnétique à basse température du prototype de fer OFe; BIZETTE H. et TSAÏB. (C. R., 1943, 217, 390-392). — OFe pur a été préparé en décomposant l'oxalate ferreux par la chaleur, puis en chauffant le produit à 1000° dans un courant de CO et CO, en proportions équimoléculaires et en refroidissant brusquement sous un courant d'eau. La susceptibilité magnétique de l'échantillon obtenu passe par un maximum à 1980 K environ; entre 293 et 213° K, elle est représentée par la formule  $\chi_m =$  $C_M/(T + \theta)$  avec  $C_M = 6.24$  et  $\theta = 570^{\circ}$  K; elle diminue à partir de 1980 K quand la température s'abaisse. Ce phénomène d'antiferromagnétisme s'explique par l'apparition autocatalytique de liaisons nouvelles entre les atomes de fer dues aux forces d'échange. Il se fait, pour OFe comme pour F.Fe. au-dessous de la température  $\theta_{\lambda}$  du point de transition qu'indique la courbe de la chaleur spécifique en fonction de la température. Il se produit également avec le carbonate et le chlorure ferreux et il est d'autant plus prononcé que  $\theta_{\lambda}$  est plus élevée et que le milieu est plus concentré en ions Fe++.

Y. MENAGER.

Magnétochimie du mercure et de ses oxydes; PACAULT A. et M<sup>me</sup> PACAULT N. (C. R., 1944, 218, 671-673). — On a déterminé avec l'appareil de M. Pascal les susceptibilités magnétiques relatives de Hg et de ses oxydes, l'eau étant le corps de référence. Hg:  $K_S = (-0.162 \pm 0.003).10^{-6}$ ,  $K_a = (-32.5 \pm 0.6).10^{-6}$ . OHg (jaune ou rouge):  $K_S = (-0.206 \pm 0.004).10^{-6}$ ,  $K_M = (-44.6 \pm 0.9).10^{-6}$ . OHg<sub>2</sub>: $K_S = (-0.183 \pm 0.04).10^{-6}$ ,  $K_M = (-76.3 \pm 1.5).10^{-6}$ . L'analyse magnétochimique montre que les produits noirs obtenus par chauffage de OHg<sub>2</sub> ou par action de HOK sur un sel mercureux sont en réalité des mélanges de Hg et OHg, et que l'oxyde OHg<sub>2</sub> devrait être rayé de la nomenclature chimique.

Y. MENAGER.

Action de solvant sur le pouvoir rotatoire optique. III. L'influence de la structure du liquide sur l'interaction des dipôles; Beckmann C. O. et Marks H. C. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 827-830). — On calcule la variation de « rotativité » ( $\Omega = \lceil \alpha \rceil / (n^3 + 2)$ , supposée proportionnelle au champ électrostatique moyen, qui résulte de la déformation d'une molécule active ( $\alpha$ ) par l'introduction d'un composé polaire. ( $\gamma$ ) dans un solvant ( $\beta$ ), dans l'hypothèse de forces de dispersion de London. La variation de rotativité S est proportionnelle à la polarisation  $P_{\gamma}$  du composé polaire ( $S = G_{(\alpha, \beta, \gamma)} + K_{\gamma}P_{\gamma}$ ); elle est analogue à celle trouvée pour les gaz par Beckmann et Cohen. — IV. La rotativité du dipropionyl-diéthyl-d-tartrate et de l'acétate de l-menthyle dans les

solvants aromatiques et aliphatiques; Marks H. C. et Beckmann C. O. (*Ibid.*, 1940, **8**, 831-839). — Ces produits ( $\alpha$ ) sont en solution dans  $C_6H_6$  ou  $C_6H_{12}$  ( $\beta$ ) en présence de cyanure de cyclohexyle, benzonitrile, nitrobenzène, 1-nitro-1-méthyl-cyclohexane ( $\gamma$ ). Les courbes S en fonction de la concentration en ( $\gamma$ ) et en fonction de  $P_{\gamma}$  sont en accord avec la théorie précédente. Préparation des principaux produits.

M. BASSIÈRE.

Nomogramme des indices de réfraction pour les acides gras liquides; Davis D. S. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 1302). — Dorinson, M° Corrle (J. am. Chem. Soc., 1942, 64, 2739), montrèrent que, pour les acides gras saturés normaux, de l'acide caproïque à l'acide stéarique inclus, à l'état liquide, la variation de l'indice de réfraction nº avec la température 0, était linéaire. L'auteur a construit un nomogramme qui permet de déterminer l'indice de réfraction d'un acide gras liquide à une température donnée.

L'absorption ultra-violette de NO<sub>2</sub>; Harris L., King G. W., Benedict W. S. et Pearse R. W. B. (*J. Chem. Physics*, 1940, 8, 765-774). — Analyse d'un système de huit bandes discontinues et une bande diffuse du spectre de NO<sub>2</sub>. On attribue à l'état supérieur les intervalles 523 et 714 cm<sup>1</sup>, et à l'état inférieur les intervalles 749 et 1319 cm<sup>-1</sup>. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus à partir de l'infra-rouge. Discussion des possibilités d'accord entre ces deux points de vue.

M. BASSIÈRE.

La structure de rotation des bandes ultraviolettes de NO<sub>2</sub>; Harris L. et King G. W. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 775-784). — La structure de rotation de la bande 2941 Å n'est pas complètement résolue; on détermine cependant les constantes spectroscopique à partir de l'espacement des sous-bandes (groupes de même K), de leur intensité, de leur coefficient de température, de la comparaison avec un spectre calculé de constantes arbitraires. Angle O-N-O: 154°; distance N-O: 1,28 Å, à l'état fondamental. Pour les états excités l'angle reste sensiblement constant, mais la distance atteint 1,41 Å.

M. BASSIÈRE.

L'absorption de l'isothiocyanate de phényle dans la région 4,8 μ; Williams D. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 513-516). — La bande d'absorption présente trois composantes : 2130, 2080, 1950 cm<sup>-1</sup>. Même complexité, dans la même région pour les cyanures et isocyanures de méthyle, éthyle, phényle.

M. BASSIÈRE.

Rotation gênée dans l'alcool méthylique; CRAWFORD B. L. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 744). — Discussion sur des bases thermodynamiques de la valeur de la barrière de potentiel empêchant la rotation de CH<sub>3</sub>OH. La valeur 470 cm<sup>-1</sup> donnée par Kæhler et Dennison semble trop faible. M. BASSIÈRE.

Fréquences de combinaisons associées avec le premier et le second harmonique et le fondamental de l'absorption OH, dans le phénol et ses dérivés halogénés; WULF O. R., JONES E. J. et

Deming L. S. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 753-765). — Les maxima du spectre du proche infra-rouge sont interprétés comme des fréquences de combinaison de la vibration de valence du groupe OH avec les fréquences du corps de la molécule. Il y a une étroite correspondance entre ces fréquences et celles observées pour ces composés dans l'infra-rouge lointain et dans les spectres Raman. M. BASSIÈRE.

La structure fine de la bande 3,35  $\mu$  de l'éthylène; SMITH L. G. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 798-799). — Cette structure est due à la vibration d'extension de la liaison C-H. On calcule les moments d'inertie de la molécule: 33,20, 27,50 et 5,70  $\times$  10-40 g cm².

M. BASSIÈRE.

L'absorption infra-rouge du phénol et de ses dérivés halogénés dans la région du second harmonique de l'absorption OH; WULF O. R. et JONES E. J. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 745-752). — Absorption du phénol et des dérivés o- et trisubstitués sym. de Cl, Br, I et du pentachlorophénol, en solution dans CCl. Les bandes d'absorption sont très analogues à celles observées dans la région du premier harmonique de la bande OH, mais le déplacement des composantes est plus important. La largeur des bandes est les 3/2 de celles du premier harmonique, et pour le phénol, les 3/1 de celles du fondamental. L'association est nette en solution, mais elle est petite devant cellé du phénol, qui forme une série de polymères d'ordre élevé. M. BASSIÈRE.

Le spectre d'absorption de la monométhylamine et de la diméthylamine gazeuses dans l'infra-rouge photographique; Cleaves A. P., Sponer H. et Bonner L. G. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 784-787). — Spectre d'absorption dans la région 6000-12000 Å. Bandes à 7940, 9100, 9940, 10070, 10330 et 11800 pour la monométhylamine; à 7940, 8045, 9100, 10360, 10625 et 11800 pour la diméthylamine. Les fréquences sont attribuées à des harmoniques et à des combinaisons du fondamental N-H et C-H.

Tension de vapeur et spectre de bandes du dichlorure de tellure; Wehrli M. et Gutzwiler N. (Actes Sié helv. des Sci. nat. Bâle, 1941, p. 88).

Les vibrations réticulaires des cristaux et les vibrations correspondantes de leurs solutions. II; Freed S. et Weissman S. I. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 840-842). — L'étude des spectres d'absorption de quelques sels d'Eu, cristallisés ou en solution dans l'eau et dans l'alcool tend à confirmer que la similitude des vibrations des solutions et des vibrations réticulaires est due à une ébauche de structure réticulaire au sein du liquide. — M. BASSIÈRE.

Spectres de vibration des carbonates orthorhombiques naturels; étude théorique; Couture L. (C. R., 1944, 218, 644-646). — L'auteur recherche les possibilités de vibration des carbonates orthorhombiques  $CO_3M$  (M = Ca, Sr, Ba, Pb) en étudiant successivement les vibrations externes — vibrations de pivotement ou libration des ions  $CO_3$ , vibrations

pures des réseaux d'ions — et les vibrations internes.

Spectres de vibration des carbonates orthorhombiques naturels. Étude expérimentale de l'aragonite; Couture L. (C. R., 1944, 218, 669-671).

— L'effet Raman d'un cristal d'aragonite a été étudié dans les six cas d'observation possibles. L'expérience confirme les résultats prévus par la théorie (*Ibid.*, 1944, 218, 644) en montrant que l'ion CO<sub>3</sub> est peu déformé à partir de la symétrie D<sub>3h</sub>; cependant cette déformation est mise en évidence par la cessation de dégénérescence qui se retrouve en Raman pour les vibrations v<sub>3</sub> et v<sub>4</sub>: seule l'analyse de la lumière polarisée a pu déceler la différence de fréquence correspondante, qui est de l'ordre de quelques cm<sup>-1</sup>.

Y. MENAGER.

Spectre Raman du bromure d'aluminium; ROSENBAUM E. J. (J. Chem. Physics, 1940, **8**, 643). — Les résultats obtenus sur  $\operatorname{Br}_{\hat{\mathbf{c}}}\operatorname{Al}_2$  liquide indiquent soit une symétrie  $D_2h$ , soit une symétrie  $D_3$ , ou  $D_{3h}$ , ou  $D_{3d}$ . (Anglais.) M. BASSIÈRE.

Structure moléculaire du bioxyde d'azote et de l'acide nitrique par diffraction électronique; Maxwell L. R. et Mosley V. M. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 738-742). — Pour NO<sub>2</sub> on admet la structure N-O: 1,21 Å, angle O-N-O: 130°. Pour NO<sub>3</sub>H (vapeur à 70°-85° C) on a un groupe NO identique au précédent et un troisième atome O' avec la distance N-O': 1,41 Å équidistant des autres atomes O. On peut également adopter un modèle non plan, mais cette structure semble en contradiction avec les données du spectre Raman. M. BASSIÈRE.

Sur le spectre de diffusion du spath calcaire; Dubuisson C. (C. R., 1943, 217, 377-379). — La discussion des résultats de deux séries de mesures faites sur les raies lointaines de diffusion du spath calcaire montre que les raies Raman signalées par Rasetti (Nature, 1931, 127, 625 et Leipziger Vorträge, 1931, p. 66) n'apparaissent dans aucun des deux modes d'excitation employés; d'autre part, les raies de fluorescence observées, très fines et indépendantes de ces modes, sont dues à la présence d'une impureté, vraisemblablement le Samarium. Y. MENAGER.

Spectre hertzien de la glycérine; GIRARD P. et Abadie P. (C. R., 1943, 217, 317-319). — Les courbes de dispersion, plus précises que les courbes d'absorption, sont utilisées pour interpréter le spectre hertzien de la glycérine, à 20° et à 40°. A 20°, un premier segment de courbe s'étendant entre 3 et 6 cm semble indiquer que la courbe débuterait dans une région où à est inférieure à 1 cm, résultat surprenant étant donné la grande viscosité de la glycérine à 20°; entre 6 et 15 cm 'existe un plateau d'où part une deuxième courbe de dispersion : cette dernière doit correspondre à l'oscillation de la molécule entière dans le champ alternatif, la première aux oscillations des groupements alcools dans la molécule. A 40°, on retrouve les deux régions de dispersion mais séparés par un plateau beaucoup plus étroit, à cause de déplacements en sens inverses des deux courbes, la première étant déplacée vers les grandes, la deuxième vers les courtes λ. On conclut d'une part que le spectre ne se rapporte pas à l'oscillation de la molécule entière, puisque l'abaissement de viscosité déplacerait alors l'ensemble vers les courtes λ, et d'autre part qu'une élévation de température de 20° ne déforme pas la molécule, puisque la deuxième courbe de dispersion est déplacée parallèlement à elle-même. Enfin cette dernière courbe coïncide presque exactement avec une courbe calculée d'après la théorie de Debye, qui suppose une molécule sphérique.

Y. MENAGER.

Capacités calorifiques des gaz. II. Kistiakowsky G. B. et Rice W. W. (J. Chem. Physics,
1940, 8, 610-618). — Continuation de l'étude de la
capacité calorifique des hydrocarbures légers, par la
méthode de dilatation adiabatique de LummerPringsheim (Id., ibid., 1939, 7, 281). Étude de
l'allène, du méthylacétylène, du cyclopropane, du
propylène, du propane. — III; Id. (Ibid., 1940, 8,
618-622). — Étude de l'éther diméthylique, de
l'oxyde d'éthylène, du diméthylacétylène, des butènes2 cis et trans. (Anglais.) M. BASSIÈRE.

### CONSTANTES DES CORPS

Sur la théorie de la fusion; Kirkwood J. G. et Monroe E. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 845-846). — Théorie de la fusion considérée comme une transition ordre-désordre. Elle prévoit une transition de premier ordre entre une distribution complètement désordonnée de densités et un ordre cristallin à volume constant, ce qui élimine la possibilité d'une température critique de fusion et permet le calcul des paramètres de fusion à pression constante.

M. BASSIÈRE.

Séries homologues des alkanes. Densité et coefficient de température; CALINGAERT G., BEATTY H. A., KUDER R. C. et THOMSON G. W. (Ind. Eng. Chem., 1944, 33, 103-106).

La détermination indirecte de la température critique et de la réfractivité moléculaire; Livingston R. (J. phys. Chem., 1942, 46, 341-343). — On peut établir une relation linéaire entre la température critique  $\theta_c$  (et la réfractivité moléculaire R) et la température normale d'ébullition. Cette relation, valable dans les limites des erreurs expérimentales, est plus simple d'application et plus proche de la réalité que celle de Wan  $\theta_c$  fonction linéaire de R).

M. BASSIÈRE.

Études des propriétés physiques des hydrocarbures alicycliques. I. Volumes moléculaires des hydrocarbures mono-alicycliques à 20° C; Egloff G. et Kuder R. C. (J. phys. Chem., 1942, 46, 281-295). — Étude des volumes moléculaires des carbures alicycliques connus (ne contenant pas de cycles accolés), du point de vue de l'isomèrie et de l'homologie. Dans les séries homologues, les volumes moléculaires sont additifs et sont représentés (à 1 % près) par une fonction linéaire du nombre de C. La comparaison avec les carbures aliphatiques montre l'effet de la fermeture de la chaîne et indique une structure en accord avec le modèle de Ruzicka. - II. Les volumes moléculaires des hydrocarbures aliphatiques à leur point de fusion; EGLOFF G. et KUDER R. C. (J. phys. Chem., 1942, 46, 296-304). — Avec une grande précision (0,09 %) le volume moléculaire des composés aliphatiques en chaîne droite est une fonction linéaire du nombre n d'atomes C:V=a + bn; la valeur de b dépend de la position des liaisons non saturées et de la parité de n. Pour les alkanes normaux  $V = a' + b'n \pm c/n$  (+ pour les termes pairs, - pour les impairs). M. BASSIÈRE.

L'entropie de vaporisation et la densité des liquides à leur point d'ébullition; Simons J. H. et Smith R. K. (J. phys. Chem., 1942, 46, 380-387). — L'entropie de vaporisation est prise comme la somme de l'entropie de conversion liquide-gaz parfait à volume constant et de l'entropie d'expansion du gaz parfait au volume de la vapeur. Cette dernière est sensiblement constante et égale à 11,5; elle varie régulièrement au sein d'une série homologue. Le logarithme du volume moléculaire au point d'ébullition est, toujours au sein d'une même série homologue, proportionnel au poids moléculaire.

M. BASSIÈRE.

Relation entre les densités des hydrocarbures aliphatiques au point critique; Stevenin T. G. et Allen J. G. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 788-789). — Les auteurs donnent les relations entre les densités des hydrocarbures aliphatiques, elles sont basées sur le fait que les volumes critiques des hydrocarbures paraffiniques sont approximativement constants et que par suite le volume spécifique peut être employé dans les calculs à la place du volume réduit. A l'aide de graphiques, les densités sont données directement. Les erreurs moyennes avec les résultats expérimentaux oscillent entre 2 et 5 %. / G. BULTEAU.

La pression de vapeur et la chaleur de vaporisation du trichloroéthylène; Macdonald H. J. (J. phys. Chem., 1944, 48, 47-50). — Équation de la tension de vapeur entre 18 et 86° C. La chaleur de vaporisation à 87,19° C sous 1 atm. est de 7679 cal/mol. On donne également les équations pour la densité et l'indice de réfraction en fonction de la température.

M. BASSIÈRE.

Mesure de la tension de vapeur du soufre solide; TAILLADE M. (C. R., 1944, 218, 836-838). — Les déterminations de la tension de vapeur du soufre cristallisé orthorhombique à ont été faites en employant comme gaz d'entraînement surtout la vapeur d'eau, mais aussi l'air, H2 et CO2, et en absorbant S évaporé par des feuilles de Cu. Les résultats, qui sont très sensiblement les mêmes avec les différents gaz. sont en bon accord avec ceux de Fouretier (Ibid., 1944, 218, 194), ce qui confirme la formule S<sub>8</sub> pour la vapeur de S. Le S insoluble \mu ne possède pas de tension de vapeur mesurable par cette méthode. On n'a pu mettre en évidence aucune variété allotropique un peu stable à la température ordinaire et qui soit différente des formes \(\lambda\) et \(\mu\). Y. MENAGER.

Règle à calcul pour tensions de vapeur; MILES F. T. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1943, 35, 1052-1061). - La tension de vapeur varie souvent beaucoup avec la température. Les lois et équations généralement utilisées pour le calcul des variations sont peu commodes à appliquer et sujettes à des inexactitudes. Une règle a été mise au point pour permettre de faire rapidement les calculs pour tous les corps purs liquides ayant des points d'ébullition compris entre - 38° et 400° C. Cette règle a deux curseurs correspondant aux deux variables : point d'ébullition et entropie de vaporisation (constante de Trouton). Chaque liquide est représenté par une position particulière des deux curseurs. La courbe entière des pressions de vapeur peut ainsi être lue d'après les échelles correspondantes de pression et de température. Le point critique et la chaleur moléculaire de vaporisation au point d'ébulli-A. DESJOBERT. tion sont indiqués.

Nomogrammes donnant la viscosité de liquides organiques; Davis D. S. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1537-1539). — Souders dans (J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 154) a montré que pour un grand nombre de liquides organiques le logarithme du logarithme de la viscosité en centipoises est lié à la densité par une relation linéaire:

$$\log(\log\eta) = md - 2.9$$

m est une constante caractéristique de chaque liquide égale à I/M où I est la constante de viscosité constitutionnelle et M le poids moléculaire. Ces équations permettent de construire les nonogrammes de viscosité pour un grand nombre de liquides organiques.

G. BULTEAU.

La variation de la viscosité des gaz et des vapeurs avec la température; Licht W. et Ste-Chert D. G. (J. phys. Chem., 1944, 48, 23-47). — Pour 24 gaz et vapeurs étudiés, l'équation de Sutherland est valable à moins de 1 %; les deux seules exceptions sont H<sub>2</sub> et He pour lesquels l'équation de Trautz donne des valeurs correctes. La détermination expérimentale de deux points suffit pour déterminer les constantes des équations des courbes viscosité-température; ces constantes sont données pour les substances considérées. Lorsqu'aucun résultat expérimental n'est connu, une fonction universelle viscosité-température, présentée sous forme d'abaque, peut être utilisée.

M. BASSIÈRE.

Viscosité de l'éthylène et du gaz carbonique sous pression; Comings E. W. et Egly R. S. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1224-1229). — La viscosité de l'éthylène à l'état de vapeur est mesurée à 40° C et à des pressions comprises entre 4,4 et 137,1 atmosphères. La vapeur est obligée de passer dans un capillaire de verre sous le poids d'une bulle de mercure et on détermine le temps de chute de cette bulle. Le viscosimètre est calibré avec un autre gaz, dans l'espèce, du gaz carbonique. Les erreurs maxima sont de 2 % au-dessous et 4 % au-dessus de 89 atmosphères.

Détermination des constantes de Beattie-Bridgeman aux points critiques; Brown F. W. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1536-1537). — L'auteur développe une méthode simple pour la détermination des constantes de Beattie-Bridgeman des gaz à leur température et pression critiques, cette méthode dérive des équations de Maron et Turnbull. Les bases théoriques de ce procédé sont discutées et les constantes pour l'hydrogène sont recalculées sur la base des modèles de forces intermoléculaires de Lennard-Jones.

Viscosité du n-pentane; Hubbard R. M. et Granger Broron G. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 1276-1280). — La viscosité du n-pentane est déterminée avec un viscosimètre à bille roulante pour des températures comprises entre 25° et 250° C et des pressions allant jusqu'à 1.000 kg. Les résultats obtenus sont, pour des températures inférieures à 150°, exacts à 5 % près et pour des températures plus élevées, à 10 %. Les résultats sont comparés avec ceux qui sont donnés dans la littérature. G. BULTEAU.

## PHYSIQUE CRISTALLINE

La vie et l'œuvre de l'abbé René-Just Haüy; LACROIX A. (Bull. Soc. Franç. Minér., 1944, 67, 15-226).

Haüy et la notion d'espèce en minéralogie; ORCEL J. (Bull. Soc. Franç. Minér., 1941, 67, 262-336).

La structure des cristaux, d'après Haüy; Mau-GUIN C. (Bull. Soc. Franç. Minér., 1944, 67, 228-261).

Notes de cristallochimie. III; Deverin L. (Actes Sté helv. des Sci. nat. Bâle, 1941, p. 135). — Parmi une quinzaine de substances examinées et appartenant à des séries très différentes, trois seulement ont la structure cristalline qui leur est classiquement attribuée.

F. KAYSER.

\* La formation des macles cristallines; Buer-GER M. J. (Amer. Miner., 1945, 30, 469-482). — Gauses possibles de la formation des macles. Règles empiriques de l'École Française. Conditions d'énergie et considérations structurales des macles. Division en macles de croissance, mâcles de transformation et macles de glissement. Particularités de ces différents types. Relation entre macles et polymorphisme. Tout à l'encontre de ce qu'on énonce trop souvent, la macle ne serait pas due à un effort du cristal pour acquérir une plus grande symétrie.

\* Sur la vitesse de cristallisation linéaire de plastifiants additionnés de substances hautement polymérisées; Ritter K. et Muller E. (Naturwissenschaften, 1944, 32, 157-158). — Les systèmes hauts polymères-plastifiants peuvent se comporter de trois façons: 1º la vitesse de cristallisation ne dépend pratiquement pas de la quantité de polymère dissous (ex: formanilide-chlorure de vinyle); 2º elle varie linéairement avec la quantité de

polymère dissous (triphényl-phosphate-styrolène; 3º la courbe de vitesse de cristallisation-concentration en polymère présente une cassure (acétate de vinyle-triphénylphosphate).

- \* La croissance orientée de substances organiques sur des métaux à réseau typique (argent, cuivre) (systèmes partiellement isomorphes. VIII); NEUHAUS A. et NOLL W. (Naturwissenschaften, 1944, 32, 76-77). Étude de cristaux de bromanile, de bromophénol et de chloraniline sur de l'Ag (100) et du Cu (100).
- \* Sur la thermodynamique statistique des transformations « ordre-désordre » dans les réseaux cristallins; Yvon J. (Cah. Phys., 1945, 28, 1-22). — Rappel des hypothèses de Bethe. Développement complet par approximations successives. Équation de l'ordre à grande distance, à petite distance, chaleur spécifique. Application au laiton B. La comparaison avec l'expérience est satisfaisante. Application de la méthode au ferromagnétisme. Ici, les différentes approximations ne donnent ni pour la formule R x to de Curie/Énergie totale de transformation ordre - désordre, ni pour les chaînes linéaires, de bonnes concordances avec l'expérience. On en conclut qu'il faudra faire intervenir plusieurs électrons par atome pour comprendre le ferromagnétisme.
- \* Énantiomorphisme ne provenant pas de la structure chez les cristaux; Kléber W. (Naturwissenschaften, 1944, 32, 77-78). Certains cas d'énantiomorphisme (OCu<sub>2</sub>) ne semblent pas être causés par une structure énantiomorphe du réseau cristallin. Ils peuvent être expliqués par un processus secondaire d'adsorption de molécules asymétriques.
- \* Contributions nouvelles à l'interférométrie, et applications à l'étude des cristaux; Tolansky S. (J. Sci. Instrum., 1945, 22, 161-167). Méthode utilisant des interférences multiples produites par les deux faces à étudier, celles-ci étant recouvertes d'un mince film à grand pouvoir réflecteur. Conditions optima pour obtenir des phénomènes très nets. Applications de la méthode qui s'avère extrêmement précise. Examen des faces naturelles des cristaux, des faces de clivage. Emploi en lumière monochromatique et en lumière blanche, technique des franges d'ordre chromatique égal. Mise en évidence des ressauts des plans de clivage du mica (20 Å), la biréfringence de celui-ci pouvant être facilement mesurée. Avantages des franges en lumière blanche.

Courbes d'hysteresis des cristaux de PO<sub>4</sub>D<sub>2</sub>K; Scherrer P. et Bartle W. (Actes Sté helv. des Sci. nat. Bâle, 1941, p. 92).

Sur la consolidation de tensions et l'effet Bauschinger des cristaux uniques; Laurent P. (C. R., 1943, 217, 347-349). — L'auteur démontre que la consolidation de tensions, force définie par Kochendörfer (Plastische Eigenschaften von Erstallen, Berlin, 1941) fournit une explication satisfaisante de l'effet Bauschinger observé par Sachs et Shojé (Z. Physik, 1927, 45, 776) sur des monocristaux de laiton écrouis

par compression et que ne peut produire dans ce cas aucune des causes habituelles dues à l'hétérogénéité des déformations plastiques.

Y. MENAGER.

Sur les points de transition des cristaux de sulfate de cuivre pentahydraté; Brune E. et Jaf-FRAY J. (C. R., 1943, 217, 371-372). — En étudiant la dilatométrie des cristaux de SO<sub>4</sub>Cu. 5 OH, dans le toluène, les auteurs ont établi les résultats suivants: 1° La courbe V (θ) du mélange est une courbe croissante, continue, présentant seulement trois points anguleux pour les trois températures bien déterminées  $28^{\circ},90 \text{ C} + 0,10, 34^{\circ},85 \text{ C} + 0,10, 53^{\circ},70 \text{ C} +$ 0,10, où les transformations s'accompagnent d'une brusque diminution du coefficient de dilatation cubique des cristaux; 2º la courbe β (θ) montre qu'il s'agit aux points de transition de transformations à, forme qui caractérise très souvent les transformations de deuxième ordre; 3º en dehors des anomalies, qui déforment ainsi la courbe en lui ajoutant trois pointes très aiguës dans un domaine de températures de l'ordre de quelques degrés, la courbe \( \beta \) (0) complète, établie entre 170 et 550, est rapidement ascendante, ce qui correspond sans doute à une instabilité de plus en plus grande du réseau à mesure qu'on approche du premier point de déshydratation.

Y. MENAGER.

Mesure de la vitesse d'attaque d'un réseau cristallin au moyen des figures de corrosion; Delavault R.  $(C.\ R.,\ 1944,\ 218,\ 673-675)$ . — On a étudié la vitesse de croissance des figures de corrosion produites par l'attaque de lames de muscovite compacte par FH de d=1,40 à l'ébullition. Cette méthode a, sur la méthode gravimétrique, l'avantage d'éliminer les facteurs accidentels tels que l'influence des déformations mécaniques, des inclusions et des lacunes du cristal; les variations qu'elle enregistre sont dues vraisemblablement d'une part aux substitutions isomorphes qui diminuent la régularité du réseau cristallin et, d'autre part, à la répartition de ces substitutions.

Sur l'existence d'une transformation de second ordre présentée par les cristaux de phosphate monoammonique vers 19° C; JAFFRAY J. (C. R., 1944, **218**, 798-800). — La méthode, déjà utilisée pour l'étude des points de transition de SO<sub>4</sub>Cu 5 OH<sub>2</sub> (Brun et Jaffray, ibid., 1943, 217, 371) est la dilatométrie des cristaux de phosphate dans un liquide où ils sont insolubles, toluène ou Hg. Aux environs de la température ordinaire, le volume moléculaire croît sans discontinuité avec l'élévation de température; au-dessus de 19° C, on observe une décroissance graduelle du volume, puis un minimum aigu et une nouvelle croissance régulière. L'absence de discontinuité du volume prouve qu'il ne s'agit pas d'une transformation polymorphique et la brusque discontinuité du coefficient de dilatation indique une transformation du second ordre. Ces résultats sont à rapprocher de ceux que donne sur une plus grande échelle le bromure d'ammonium; les deux sels présentent également l'un et l'autre un phénomène d'hystérèse thermique. Y. MENAGER.

Note sur l'effet Zeeman de l'alun de chrome;

VLECK J. H. VAN (J. Chem. Physics, 1940, 8, 787-789).

— La séparation ± 2 βH observée sur les raies au voisinage de 15000 cm<sup>-1</sup> est expliquée comme résultant d'un couplage entre le système cristallin cubique de l'alun et la symétrie trigonale de l'ion Cr+++.

M. BASSIÈRE.

Sur les niveaux d'énergie de l'alun de chrome; Finkelstein R. et Vleck J. H. van (J. Chem. Physics, 1940, 8, 790-797). — On calcule les niveaux d'énergie de l'alun de chrome pour une symétrie d³ de l'ion Cr, dans un champ cristallin cubique. Il y a un niveau de doublet à 18200 cm<sup>-1</sup>; on justifie l'écart entre cette valeur et la valeur 15000 cm<sup>-1</sup> qu'exige l'hypothèse précédente sur l'effet Zeeman (voir cidessus). Une explication analogue vaut pour les multiplicités de V, Co, Ni.

M. BASSIÈRE.

La conductivité dans les isolants et son interprétation; HIPPEL A. VON (J. Chem. Physics, 1940, 8, 605-610). — Étude de la migration des porteurs de charge dans les isolants, et plus particulièrement dans les cristaux ioniques. On considère l'écart à la loi d'Ohm, le « piégeage » des porteurs de charge, la formation des bandes « F » dans les cristaux d'halogénures alcalins. (Anglais.) M. BASSIÈRE.

Élasticité des cristaux; Birch F. et Bancroft D. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 641-642). — Mesure de la rigidité d'un fil polycristallin d'Al au voisinage du P. F.; elle décroît moins vite que ne l'ont indiqué certains auteurs. (Anglais.) M. BASSIÈRE.

Sommations réticulaires pour les cristaux hexagonaux compacts; Kane B. G. et Gæppert-Mayer M. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 642). — Table de quelques quantités intervenant dans le calcul de l'énergie potentielle d'interaction entre les atomes ou les ions d'un cristal. (Anglais.) M. BASSIÈRE.

\* La question de la vérification théorique des propriétés optiques des plagioclases; Terisch H. von (N. Jb. Min. Geol. Paläont. A, 1944, n° 10, p. 250-256). — Il est démontré que la vérification théorique faite en étudiant les propriétés optiques de l'albite et l'anorthite est fallacieuse et que les conclusions ne sont pas du tout exactes.

Méthode rapide d'identification par rayons X; Mc Cord A. T. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1942, 14, 793-796). — L'auteur décrit une méthode pour étudier aux rayons X les poudres cristallines.

G. BULTEAU.

\* Structure des cristaux. III; Dehlinger U. et Schulze G. E. R. (Phys. in regelmäss. Ber., 1942, 10, nº 2, 35-49). — Méthodes de recherche: interférences Roentgen, interférences électroniques, méthodes diverses. Détermination de la structure (chimie des cristaux). Substances minérales, substances organiques, cellulose. Théorie réticulaire: potentiel électrostatique; liaisons intermétalliques, élasticité du caoutchouc. Mélanges de cristaux, structure en mosaïque, plasticité, tensions élastiques latentes.

Cinétique des transformations, des séparations, de la recristallisation.

\* L'étalonnage des chambres Debye-Scherrer pour diagrammes de poudre par lés rayons X; Wilson A. J. C. et Lipson H. (Proc. phys. Soc., 1941, 53, 245-250). — Détermination précise des paramètres cristallins du quartz qu'on utilise le plus souvent pour étalonner les chambres. Cette détermination fournit simultanément les valeurs de a et c. A 18° l'auteur trouve comme moyenne d'une série de mesures: a=4,9032 Å, c=5,3937 Å, qui modifient légèrement les valeurs trouvées par Berqvist. Un tableau donnant les différents angles de réflexion est joint.

Courte table des grandeurs utilisées dans le calcul des réseaux cubiques; Mackeehan L. W. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 567-568). — Tables des fonctions nécessaires pour le calcul des fonctions  $\Theta$  de Ewald, dans le cas d'un réseau cubique.

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

\* Analyse par diffraction électronique; Gulbransen E. A. (Electronics, 1944, 17, nº 1, 127-128). — Description d'un appareil à diffraction d'électrons pour l'étude des réactions superficielles, notamment aux températures élevées. Technique d'analyse, d'interprétation des diagrammes. Applications.

Méthode de distribution radiale en diffraction électronique; Walter J. et Beach J. Y. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 601-604). — Dans les calculs des diagrammes de diffraction électronique, au lieu de faire l'intégration par une somme de Fourier, on suppose que les maxima et minima sont de forme sinusoïdale. Pour simplifier encore on calcule la distribution de la quantité de matière  $r_2D$  (r) au lieu de celle de la densité D (r). Comparaison avec la méthode habituelle. (Anglais.) M. Bassière.

- \* Structure cristalline de la bayerite; Montoro V. (Ricerca sci., 1942, 20, 565-571). L'échantillon de bayerite examiné est un produit de vieillissement d'une alumine hydratée de composition  $O_3Al_2.3,14$   $OH_2$ . Les rayons X attribuent à la bayerite une structure semblable à celle de l'hydrargillite, mais les pseudohexagones sont remplacés par des hexagones réguliers. La structure se réduit à une distribution hexagonale compacte des anions et à l'arrangement des cathions à l'intérieur d'octaèdres. Maille : a=5,01 Å, c=4,76 Å, elle contient 2  $(HO)_3Al$ . On peut calculer le poids spécifique d=2,49 et le volume moléculaire 62,7.
- \* Le problème de la chalcosine; Buerger N. W. (Econ. Geol., 1941, 36, 19-44). Étude systématique aux rayons X du système SCu<sub>2</sub>-SCu. Chambre spéciale pour chauffage des échantillons. Le diagramme de phase montre l'existence de 3 composés, chalcosine (SCu<sub>2</sub> théorique), digénite (S<sub>6</sub>Cu<sub>9</sub> théorique) et covelline (SCu). La chalcosine montre, au-dessus de 105°C, une structure à maille hexagonale et, au-dessous une surstructure orthorhombique capable de dissoudre jusqu'à 8 % de SCu. La digénite, qui a la composition S<sub>6</sub>Cu<sub>9</sub> au-dessous de 78°, peut dissoudre, soit SCu<sub>2</sub>, soit

SCu au-dessus de cette température. L'article commence par une mise au point des travaux antérieurs effectués sur cette question.

\* La structure cristalline du  $\alpha$ -SiC, type VI; RAMSDELL L. S. (Amer. Milner., 1945, 30, 519-525). — Le  $\alpha$ -SiC, type VI est une des 4 variétés rhomboédriques; les dimensions de la maille sont a=27,704 A,  $\alpha=6^{\circ}21,5^{\circ}$ . Groupe de symétrie R3m. La maille contient 11 SiC. Rapportées à des axes hexagonaux, les dimensions de la maille sont a=3,073, c=82.94 A. Z=33. Coordonnées des différents atomes déduites des mesures d'intensité des taches des diagrammes de Weissenberg.

\* Paramètres cristallins dans le groupe de la pyrite; Kerr P. F., Holmes R. J. et Knox M. S. (Amer. Miner., 1945, 30, 498-504). — Les résultats sont obtenus par des diagrammes de poudre en retour donnant une grande précision. Les termes cobaltifères  $S_2$ Co et nickelifères  $S_2$ Ni de la série de la pyrite donnent, pour le premier,  $a_0 = 5,52346 \pm 0,00048$  Å; pour le second  $a_0 = 5,66787 \pm 0,00008$  Å. Une pyrite du Colorado fournit la valeur  $a_0 = 5,40667 \pm 0,00007$  A.

Études sur l'équilibre des solutions solides dans les réseaux ioniques. Les systèmes MnO<sub>4</sub>K-ClO<sub>4</sub>K-OH<sub>2</sub> et ClNH<sub>4</sub>-Cl<sub>2</sub>Mn-OH<sub>2</sub>;GREEN-BERG A. L. et WALDEN G. H. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 645-658). — Pour le système MnO<sub>4</sub>K-ClO<sub>4</sub>K-OH<sub>2</sub> on a une série continue de solutions solides; la loi d'additivité vaut pour les paramètres cristallins a et c, mais pas pour b. Pour le système ClNH4-Cl2Mn-OH2 on a trois séries de solutions solides qui ne suivent pas la loi d'additivité. On met en évidence le composé 6 ClNH<sub>4</sub> . Cl<sub>2</sub>Mn . 2 OH<sub>2</sub> (quadratique : a=15,256; c=16,008) et  $2 \text{ClNH}_4$ .  $\text{Cl}_2 \text{Mn}$ .  $2 \text{OH}_2$  (quadratique  $D_{44}^{44}$ :  $\alpha = 7.5139$ ; c = 8.245 Å). Discussion du mécanisme de formation des solutions solides de ce dernier système. Critique de la méthode d'obtention des solutions solides par précipitation rapide (chimique ou sursaturation), qui n'assure pas l'équilibre de composition. Méthode d'analyse de ClO4 (réduction par SO<sub>2</sub>, addition de Cl<sub>2</sub>Ti, titrage par sulfate cérique et retour par sulfate ferreux).

M. BASSIÈRE.

Étude de l'os humain par la diffraction des rayons X; LAMARQUE P. (C. R., 1943, 216, 804-805). - Des échantillons de 0,2 mm d'épaisseur ont été prélevés sur un fémur d'adulte, suivant des directions différentes, à des profondeurs variant par rapport à la verticale et en des points soumis à des efforts mécaniques différents, pression et torsion (diaphyse) ou flexion (col fémoral). Les diagrammes obtenus par transmission avec la raie  $K_{\alpha}$  du Cu établissent que : 1º il ne paraît exister aucun rapport direct entre le rôle mécanique de l'os et l'orientation préférentielle de la substance cristalline; 2º l'orientation ne s'observe que dans les parties allongées de l'os; 3º la direction privilégiée d'orientation se confond avec le grand axe de l'os; 4º on n'observe aucune variation de l'orientation dans l'épaisseur de l'os compact. L'étude cristallographique du tissu osseux montre que les raies obtenues sur les diagrammes se rapportent à la structure apatite, avec, pour la maille hexagonale, a =

9,44 Å et c=6,87 Å. Après calcination à 750°, le résidu d'apatite conserve l'orientation préférentielle, telle que l'axe ternaire se place parallèlement au grand axe de l'os. Après attaque aux acides, le résidu de collagène présente une orientation propre telle que l'axe de fibre est parallèle au grand axe de l'os. Les mélanges en proportions variables des deux constituants ne fournissent jamais que le diagramme de l'apatite. Pourtant, une expérience avec porte-film plan sur un échantillon d'os intact a prouvé que le degré d'orientation est le même pour l'apatite et pour le collagène et que c'est le collagène qui détermine l'orientation de l'apatite.

Influence de la flexibilité moléculaire sur la viscosité intrinsèque, la sédimentation et la diffusion des hauts polymères; Simha R. (J. Chem. Physics, 1945, 13, 188-195). — On donne une théorie de la viscosité intrinsèque des polymères (extrapolée de celles des solutions) qui, combinée à des règles semi-empiriques, permet d'interpréter la relation modifiée de Staudinger ( $\eta_i = C^{te}.Z^a$ ) entre la viscosité intrinsèque ni et le degré de polymérisation Z. On relie la constante a à la flexibilité p-d'une molécule de longueur l et de diamètre d  $(l/d = C^{te}, Z^p)$ ; on trouve a = 1,7 p. Application aux polystyrènes et aux nitrates de cellulose. On relie également p aux coefficients de sédimentation s par  $(s = Cte. M^{(2/3-0.454p)})$ et de diffusion D par (D = Cto. M -(1/3+0.454p)). L'accord entre les valeurs de p déterminées pour des esters cellulosiques et des dérivés de l'amidon à partir de ni s et D est satisfaisant.

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

Structure physique des phénoplastes; BAR-KHUFF R. A. et CARSWELL T. S. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 461-466). — Étude des produits de condensation formaldéhyde-phénol. Procédé d'obtention. Théories émises au sujet de leur structure physique : 1º Théorie de l'isogel (Houwink). Le phénoplaste est constitué par un squelette de produits hautement condensés dans les mailles duquel est enfermé un liquide visqueux constitué par des produits de moindre condensation: « le Harzbrei »; 2º Théorie du sphérocolloïde (Stäger): pas de squelette mais seulement des globules de produits de condensation élevée séparés par un liquide visqueux formé de produits moins condensés. Les auteurs attribuent la formation d'un réseau réticulé dans les films de résines phénoliques gonflés dans l'acétone à de simples fissures. Ce phénomène est utilisé pour l'investigation de l'effet de la concentration du catalyseur et de sa nature, de l'effet de la température de maturation sur le degré de maturation de la résine. Les auteurs proposent un concept légèrement modifié de la structure des phénoplastes: ils admettent des liaisons entre les globules résineux mais moins importantes que dans la théorie de l'isogel.

R. BARONNET.

Diffraction de rayons X par les laurate, palmitate et stéarate de sodium à la température ordinaire; Mac Bain J. W., Bolduan O. E. et Ross S. (J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 1873-1876). — Des fibres des trois savons ont été montées dans de fins capillaires en verre et photographiées aux rayons X, ainsi qu'une poudre de palmitate. Les clichés con-

firment la forme monoclinique de la phase B et donnent les dimensions de ses mailles ainsi que celles des mailles de la forme y hydratée, monoclinique elle aussi. Les formes α, β et γ diffèrent surtout par les espacements longitudinaux, moins par les distances latérales. M. HAÏSSINSKY.

L'état vitreux; RENCKER E. (Chimie Industrie, 1944, **52**, 109-116). — Résumé des travaux les plus récents sur les verres et les liquides en surfusion. L'auteur plus particulièrement met en évidence les anomalies constatées dans le passage de l'état liquide à l'état de verre et le phénomène de trempe.

\* Sur l'arrangement moléculaire dans les cristaux liquides; WEYGAND C. (Naturwissenschaften, 1943, 31, 571-572). — Travail théorique. Dans la formation des états mésomorphes, l'enchaînement des molécules constituerait le phénomène primaire et la «parallélisation » des macromolécules formées le phénomène secondaire.

Sur la diffusion de la lumière par les cristaux liquides; Chatelain P. (C. R., 1944, 218, 652-654). - En utilisant des préparations d'azoxyanisol, orientées parallèlement à l'axe optique, l'auteur a étudié la diffusion en fonction de la température, de l'angle de diffusion et des états de polarisation de la lumière incidente et diffusée. La température n'a pas d'effet sensible. En ce qui concerne l'intensité de la lumière diffusée, on a trouvé que c'est le faisceau transportant la vibration diffusée perpendiculairement à la vibration du faisceau éclairant qui est le plus intense pour les faibles angles de diffusion. Un outillage imparfait n'a pas permis de déterminer avec une erreur inférieure à 20 % les valeurs des facteurs de dépolarisation; les résultats semblent cependant devoir faire écarter l'idée d'une diffusion moléculaire due à des fluctuations d'orientation et admettre celle d'une diffusion produite par des éléments anisotropes ayant des dimensions du même ordre que les longueurs d'onde lumineuses. Y. MENAGER.

# CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Réaction des atomes d'hydrogène avec le butane; STEACIE E. W. R. et BROWN E. A. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 734-738). — Le seul produit de la réaction est CH4. La réaction primaire est:

$$H + C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9 + H_2$$

chaleur d'activation 9 k-cal. M. BASSIÈRE.

La réaction des atomes d'hydrogène avec l'acétone; Harris G. M. et Steacie E. W. R. (*J. Chem. Physics*, 1945, **13**, 554-559). — La réaction à la température ambiante fournit uniquement CH<sub>4</sub> et CO. Un échange de deutérium montre que le méthane est presque complètement deutérisé, et l'acétone seulement à 4 %. On donne une série de réactions en accord avec ces faits, le premier état étant :

$$H + CH_3COCH_3 \rightarrow H_2 + CH_3COCII_2$$

avec une chaleur d'activation de 9 k/cal.

M. BASSIÈRE.

La réaction des atomes d'hydrogène avec le diméthyl-mercure; HARRIS G. M. et STEACIE E. W. R. (J. Chem. Physics, 1945, 13, 559-562). —  $CH_3HgCH_3$  donne à la température ambiante  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  et Hgmétallique. La variation des concentrations est bien expliquée par les mécanismes principaux:

$$\begin{array}{ccc} & H + Hg(CH_3)_2 & \rightarrow & CH_4 + Hg + CH_3 \\ \text{et} & CH_3 + Hg(CH_3)_2 & \rightarrow & C_2H_6 + Hg + CH_3 \end{array}$$

avec des énergies d'activation € 6 k-cal.

M. BASSIÈRE.

La cinétique de la dégradation de l'amidon par l'amylose du blé; MEYER K. H. et BERNFELD H. P. (C. R. Soc. de Phys. et Hist. nat. Genève, 1940, 57, 89). -Confirmation des résultats de Samec et de Freemann et Hopkins. — La constitution de l'amylopectine; ID. (Ibid., p. 92). — Vers 70°, l'amidon se dissout dans les solutions aqueuses de chloral, de CCl<sub>3</sub>COOK et de thiourée. Ceci renforce l'opinion que l'amidon contient, à côté des chaînes linéaires d'amylose, des associations de molécules d'amylopectine, réunies par des liaisons réticulaires. Les ramifications font obstacle à l'action de la β-glucosidase qui attaque les chaînes à partir de leur extrémité glucosidique libre; par contre. l'α-glucosidase les attaque. Cette conception réticulaire s'oppose à celle de Staudinger et Husemann et à celle de Hirst et Young, d'après lesquelles l'amidon serait composé d'une chaîne principale à laquelle viennent se souder des chaînes secondaires.

F. KAYSER.

L'union labile de l'oxygène au carbone. Eude sur le mécanisme de la dissociation des photoxydes; Dufraisse C., Pinazzi C. et Baget J. (C. R., 1943, 217, 375-377). — Parmi les photooxydes mésodiarylanthracéniques (I), (II) et (III), le photooxyde (III), C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, de l'isomère 1.2 se distingue par son caractère dissymétrique laissant prévoir une stabilité moindre, donc, d'après la théorie des auteurs, une labilité encore forte mais diminuée par rapport à celle de l'isomère 1.4. L'expérience montre en effet que sa température de dissociation vive est à 1350-1400, alors qu'elle est à 120° pour (II) et au-dessous de 80°

pour (I). La facilité de la dissociation correspondrait à l'arrangement électronique (IV), à deux doublets

$$\begin{array}{c|c} C_{6}H_{5} & \overbrace{O-CH_{3}} & Ar \\ \hline (\bigcirc) & O-CH_{3} & \bigcirc) \\ \hline (\bigcirc) & & & & \\ \hline (\bigcirc) & & & & \\ \hline (\bigcirc) & & & & \\ \hline (\bigcirc) & & & \\ \hline (\square) & & & & \\ \hline (\square) & & & & \\ \hline (\squareV) & Ar & & \\ \hline \end{array}$$

libres en méso. Les auteurs en déduisent un mécanisme général de la dissociation des photooxydes.

Y. MENAGER.

Réactions chimiques en phases hétérogènes. Une notion nouvelle : « Le volume équivalent »; TROMBE F. et FOEX M. (Ann. Chimie, 1943, 18, 97-144). - I. Le volume équivalent d'un corps composé est représenté par le quotient de son volume moléculaire  $\frac{M}{d}$  par le nombre de liaisons de valence ndans lesquelles se trouvent engagés les éléments susceptibles de réagir: pour un composé binaire comme  $\operatorname{Cl}_2\operatorname{Ca}$ , le volume équivalent est  $v=\frac{M}{d\times 2}$ . Le volume équivalent d'un corps simple est représenté par le quotient de son volume atomique  $\frac{P}{d}$  par le nombre de liaisons de valences n que pourrait posséder l'atome s'il était engagé dans une combinaison:  $v = \frac{P}{d \times n}$ . Dans le cas des réactions chimiques en phases hétérogènes, comme l'action des métaux fondus sur les oxydes, la réaction est conditionnée par le rapport  $\Gamma = \frac{B}{A}$ , rapport, à la température de l'expérience, entre le volume B des corps produits non volatils et insolubles dans le métal en fusion et le volume A de l'oxyde initial disparu au cours de la réaction. L'emploi de la notion de volume équivalent simplifie beaucoup l'établissement du rapport Г qui devient  $\Gamma = \frac{\Sigma vb}{va}$ , le numérateur se rapportant au produits fixes de la réaction, le dénominateur au constituant solide initial. Des tableaux donnent les volumes équivalents à 20° C des corps simples, des oxydes et des chlorures de tous les éléments.

II. Les auteurs étudient, parmi le nombre considérable de réactions en phase hétérogène dont la vitesse d'évolution est conditionnée par un rapport de volumes équivalents, quelques réactions de chimie minérale pouvant servir de types. 1º Réactions phase solide-phase gazeuse: a) de fixation (O2 sur métaux); b) de décomposition ou de dissociation (carbonates, sulfates, oxalates); c) de déplacement (combustion des pyrites); 2º réactions phase solide-phase liquide: a) de fixation (Br liquide ou S fondu sur métaux); b) de décomposition; c) de déplacement (métaux fondus sur oxydes réfractaires) attaque des composés binaires du Ca par eau, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>H, réactions d'échange en solution aqueuse, oxydation de l'amalgame d'Al; 3º réactions entre phases solides: frittage; 4º réactions entre phases liquides; 5º réactions phase liquide-phase gazeuse. Dans ces deux derniers cas, le rapport I ne peut être défini.

classification des volumes équivalents, les métaux pouvant être divisés en deux groupes: les éléments qui donnent des composés de volume équivalent inférieur à leur volume équivalent propre: tels sont Cs, Rb, K, Na), puis les alcalino-terreux, Li, Mg pour un de ses oxydes, et deux éléments des terres rares; 2º tous les autres éléments. Ces classifications peuvent être utiles pour la prévision des réactions en phase hétérogène.

Y. MENAGER.

Initiation de chaînes dans la polymérisation catalysée; Matheson M. S. (J. Chem. Physics, 1945, 13, 584-585). — Le peroxyde de benzoyle se scinde en deux radicaux  $\Phi$  COO - qui forment un composé d'addition avec le monomère, qui réagit à nouveau sur le monomère, etc... M. BASSIÈRE.

Théorie de la dépolymérisation des molécules à longue chaîne; Montroll E. W. et Simha R. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 721-727). — On suppose que toutes les liaisons ont la même probabilité de rupture tant en ce qui concerne leur position dans la molécule qu'en ce qui concerne la longueur de la molécule dans laquelle elles se trouvent. On obtient la répartition des dimensions moléculaires du produit dépolymérisé en fonction de la longueur des molécules initiales et du nombre moyen de ruptures par molécule.

M. BASSIÈRE.

Le rôle de la conduction calorifique dans l'explosion thermique gazeuse; Rice O. K. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 727-733). — Application de la théorie de Frank-Kamenetzky (élimination de la chaleur d'explosion par la seule conductibilité). Pour l'azométhane et l'azoture d'éthyle à basse pression on conclut que ce processus d'élimination est seul présent. Pour le nitrate de méthyle on n'a pas affaire à une explosion thermique.

M. BASSIÈRE.

Le mécanisme des réactions mettant en jeu des états électroniques excités. Les réactions gazeuses des métaux alcalins et des halogènes; Magee J. L. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 687-698). — Dans les réactions des métaux alcalins sur les halogènes, le système passe d'un état homopolaire à un état polaire ou réciproquement. Il n'y a exception que pour les réactions atomiques telles que:

$$M + X \rightarrow MX$$

de peu d'importance. Les courbes d'énergie potentielle des systèmes polaires et homopolaires des réactions :

$$M_2 + X \rightarrow MX + M$$
 et  $M + X_2 \rightarrow MX + X$ 

sont calculées; elles sont assez voisines pour que des transitions soient possibles. On discute le processus d'excitation des atomes M par les molécules MX excitées par vibration (Polanyi); ce processus est possible du fait du croisement des courbes des deux états polaires du système M<sub>2</sub>X.

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

Sur la fluorescence du chlorure de plomb cristallisé; Guillot M. et Ferrano J. (C. R., 1944, 218,

874-876). - La durée de la cristallisation a une influence sur la fluorescence de Cl2Pb pur: cette fluorescence s'atténue d'autant plus que les cristaux se forment plus rapidement, elle disparaît même si la cristallisation s'effectue en une fraction de seconde; elle est maxima au contraire et donne des cristaux de fluorescence jaune d'or intense quand on s'arrange pour avoir une cristallisation s'étendant sur 8 ou 10 jours. Un deuxième facteur déterminant est la température de formation des cristaux: on a pu, en maintenant le produit pendant une heure au-dessus de son point de fusion, et en séparant le très léger précipité blanc d'oxychlorure formé après reprise par l'eau, obtenir un Cl. Pb dépourvu de toute fluorescence. Il semble donc bien qu'il existe dans le produit initial une impureté fluorogène non identifiée et qui semble très difficile à séparer du Cl<sub>2</sub>Pb.

Y. MENAGER.

Un détecteur chimique pour les rayons moléculaires; Simons J. H. et Glasser J. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 547-550). — Description d'une technique pour la préparation de minces films de Te, qui forment un bon détecteur pour les atomes H, O, Cl, Br et probablement pour les radicaux libres organiques. Possibilité de renforcement par développement physique du film.

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

Sur l'activation de l'oxygène par les ultrasons; Loiseleur J. (C. R., 1944, 218, 876-878). — On a pu mettre en évidence l'activation de O<sub>2</sub> par les ultrasons par deux procédés différents: transmission à la solution des ultrasons émis par un disque de quartz, ou action directe des ultrasons sur les réactifs des peroxydases (réactif Nadi, pyrogallol et surtout dioxyphénylalanine). L'oxygène dissous dans l'eau est activé par les ultrasons en donnant O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou en agissant sur les accepteurs qu'il rencontre. La réaction la plus intense correspond environ à pH 4.

Y. MENAGER.

La réaction persulfate-iodure. II. L'incrément critique et la réaction catalysée en présence de sels neutres; Howells W. J. (J. Chem. Soc., 1941, p. 641-645). - La réaction entre S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>K<sub>2</sub> et IK a été étudiée en présence de différents cathions. L'incrément critique semble n'être pas modifié par l'échange des cathions; la variation de vitesse observée est probablement due à un changement dans le nombre de collisions. Une augmentation de la force ionique est accompagnée par un accroissement appréciable de l'incrément critique. La vitesse observée a été comparée avec celle calculée d'après l'équation de collision et le facteur de probabilité est de l'ordre de 10-4. La réaction catalysée par Fe et Cu a été examinée du point de vue de la théorie de Brönsted et il y a sans aucun doute un accord qualitatif avec cette théorie. M. MARQUIS.

L'influence d'électrolytes sur l'ammonolyse par l'ammoniac liquide; Lemons J. F., Williamson P. M., Anderson R. C. et Watt G. W. (J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 467-468). — La vitesse de réaction et l'énergie d'activation de l'ammonolyse du malonate de diéthyle et du benzoate d'éthyle, sont-accrues en

présence d'électrolytes. L'énergie d'activation est également augmentée dans l'ammonolyse de 2-chlorobenzothiazol par addition d'électrolytes.

M. HAÏSSINSKY.

L'activité catalytique directionnelle d'un cristal unique de cuivre; GWATHMEY A. T. et BENTON A. F. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 569-570). — En chauffant un cristal de Cu dans un mélange O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> on observe le développement de certaines faces privilégiées, en même temps que se manifeste l'activité catalytique. On attribue à ces faces une activité particulière. (Anglais.) M. BASSIÈRE.

Valence dirigée dans les réactions chimiques; MAGEE J. L. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 677-687). — Calcul par la méthode de Heitler et London des surfaces d'énergie potentielle du système formé de 2 atomes H et d'un atome (X) ayant un seul électron de valence p. Calcul des énergies des réactions:

et 
$$H_2 + X \rightarrow H + HX$$
 ( $^1\Sigma$ )  
 $H_2 + X \rightarrow H + HX$  ( $^1\Sigma$ )

qui sont trouvées faibles (>1 cal). Le complexe triangulaire  $H_2X$  est stable vis-à-vis des dissociations HX + H et  $H_2 + X$ . Application au cas ou X est halogène. Difficulté de mise en évidence de l'existence de ce complexe. (Anglais.) M. BASSIÈRE.

Le radiobrome et l'échange entre le bromure de méthyle et plusieurs bromures inorganiques; KISTIAKOWSKY G. B. et VAN WAZER J. R. (J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 1829-1834). — Utilisant Rd-Br de 34 h comme indicateur radioactif, les auteurs ont mesuré, à diverses températures, les vitesses d'échange entre CH<sub>3</sub>Br et Br<sub>2</sub>Al, Br<sub>2</sub>Ba et BrK. L'énergie d'activation de l'échange avec le premier bromure, catalyseur actif, est 4,6 Cal; avec le second, 12 Cal; la vitesse d'échange avec BrK, dépourvu de propriétés catalytiques, est trop faible pour être mesurable. La chaleur d'adsorption différentielle de CH<sub>8</sub>Br sur Br<sub>2</sub>Ba est de -3 Cal environ. Le processus déterminant la vitesse globale de l'échange serait dans ce cas l'échange entre le bromure organique adsorbé et les cristaux de Br.Ba. M. HAISSINSKY.

Influence des gaz inertes sur la dissociation du carbonate de calcium; HACKSPILL L., CAIL-LAT et R. CHEUTIN A. (C. R., 1944, 218, 838-840). — La courbe de dissociation de CO<sub>3</sub>Ca a été établie en chauffant progressivement la calcite en présence de CO<sub>2</sub> dans un appareil clos communiquant avec un manomètre à Hg. Le seuil de décomposition se traduit par un point anguleux très net et cette décomposition a lieu en quelques secondes, tandis que l'établissement de l'équilibre demande ensuite parfois une centaine d'heures: tout se passe comme s'il y avait, pour chaque température, une pression interne de CO, dans le carbonate. En répétant l'expérience dans un gaz autre que CO2, comme He, A, Kr, N2, O2, on obtient une courbe P = h(t) dont l'allure rappelle celle de la courbe de dissociation et qui est la même pour tous les gaz étudiés: le seul facteur agissant est donc la pression gazeuse qui retarde l'émission de CO2.

Y. MENAGER.

Étude quantitative des amino-acides et des peptides. VII. Équilibre entre les amino-acides et le formaldéhyde; Frieden E. H., Dunn M. S. et Coryell C. D. (J. phys. Chem., 1942, 46, 215-221). — Les constantes de l'équilibre amino-acide-formol sont déterminées par une méthode polarimétrique. La constante d'association proline-formol est de 105 ± 5.

M. BASSIÈRE.

Associations d'ions ferriques avec les ions chlorure, bromure et hydroxyle (Étude spectroscopique); Rabinovitch E. et Stockmayer W. H. (J.amer. chem. Soc., 1943, 65, 335-347). — Les spectres d'absorption de solutions du perchlorate, chlorure et bromure ferriques ont été mesurées avec le spectrophotomètre à enregistrement automatique de Hardy, dans des conditions variables et contrôlées d'acidité, de force ionique et de température. On en calcule les constantes thermodynamiques des équilibres d'association impliquant des ions du genre FeCl++, FeCl2+, FeOH++, etc. Tous ces ions et les ions ferriques analogues sont colorés en jaune et contribuent à l'absorption, la coloration la plus intense étant due à Cl<sub>3</sub>Fe. Les anions du type FeCl<sub>4</sub> - se forment seulement en solution très concentrée et sont moins fortement colorés. De l'effet de la température sur les courbes d'absorption on calcule les chaleurs et les entropies de formation des ions. M. HAÏSSINSKY.

Dissociation optique de la molécule ClIHg; Wieland K. (Actes Sté helv. des Sci. Nat. Bâle, 1941, p. 90). — Valeurs calculées pour les énergies de liaison en phase gazeuse à 0° K. en kilocal/mol: Cl-HgCl, 80,5; Cl-Hgl, 75; I-HgCl, 63; I-Hgl, 57; Hg-Cl, 24; Hg-I, 12. F. KAYSER.

Chaleur de formation du bicarbonate de lithium à l'état dissous; Lagarde L. (C. R., 1944, 218, 755-757). — La chaleur de formation de CO<sub>3</sub>LiH a été déduite de la variation de la constante K avec la température, pour des expériences faites à 16°,5 et à 0°. On a trouvé .Q = 1.338 cal. D'autre part, le calcul de la chaleur de formation de CO<sub>3</sub>LiH à partir de ses éléments donne un résultat, X = 232.788 cal, qui concorde avec celui qu'à obtenu Muller par une autre méthode (Ann. Chim. et Phys., 1888, 15, 517).

Le calcul de la chaleur spécifique et de l'entropie de la méthylamine à partir des données spectroscopiques seules. La vibration de torsion; Aston J. G. et Doty P. M. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 743-744). — Chaleur spécifique de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> à 298,16° K: 12,15 (calc.) 12,71 (mes.); entropie à 298,16° K: 54,64 (transl. rot.) + 1,84 (tors.) + 0,45 (vibr.) = 56,93; mesurée 56,42. On discute l'attribution de la fréquence 270 cm<sup>-1</sup> comme vibration de torsion.

M. BASSIÈRE.

Équilibre de phases dans les systèmes d'hydrocarbures. Variations volumétriques du système éthane-gaz carbonique; Reamer H.H., Olds R. H. et Lacey W. N. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 688-691). — Les auteurs ont étudié 5 mélanges d'éthane et de CO<sub>2</sub> entre 55° et 238° et pour des pressions inférieures à 7.000 at. Ils indiquent les

résultats de leurs travaux dans plusieurs tableaux et courbes.

H. RICHET.

Corrélation des données relatives aux équilibres vapeur-liquide des hydrocarbures; Miller C. O. et Barley R. C. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 1018-1021). — On a établi empiriquement que pour les hydrocarbures normaux du propane à l'octane la fugacité de vapeur  $f_g$  est une fonction simple de la pression totale. Les expériences ont été réalisées de  $-23^{\circ}$  à  $389^{\circ}$  et pour des pressions de 0,7 à 350 atm.

Relation entre la structure et l'énergie libre des molécules organiques; Bruius P. F. et Czarnecki J. D. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 201-203).—L'énergie libre de formation de chaque composé dans la série paraffinique et dans la série oléique (double liaison en position terminale) peut être calculée par l'addition des équations de liaison.

Équilibre des phases dans les systèmes d'hydrocarbures. Coefficients de Joule-Thomson dans le système méthane-propane; Budenholzer A. A., Botkin D. F., Sage B. H. et Lacey W. N. (Ind. Eng. Chem., 1942, 34, 878-882). — Les auteurs ont déterminé les coefficients de Joule-Thomson pour 3 mélanges méthane-propane à haute pression et entre 21 et 174°. Connaissant ces coefficients et les capacités calorifiques, ils ont calcuté les coefficients enthalpie-pression, et en ont déduit les enthalpies partielles du méthane et du propane dans les mélanges de ceux-ci.

Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'éthylbenzène entre 300 et 1500° K; BRICK-WEDDE F. G., MOSKOW M. et SCOTT R. B. (J. Chem. Physics, 1945, 13, 547-553). — Les fonctions thermodynamiques sont calculées à partir des données spectroscopiques, calorimétriques et structurales: valeurs à 298,16° K, à l'état parfait, dans les conditions standards: enthalpie: 18.960 cal/mol; entropie: 86,24 cal/mol K.

M. BASSIÈRE.

L'effet Joule-Thomson dans les mélanges d'hélium et d'argon: Rœbuck J. R. et Osterberg H. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 627-635). — Courbes d'égale enthalpie entre —  $100^{\circ}$  et  $250^{\circ}$  C., pour des pressions jusqu'à 200 atm. Courbes du coefficient  $\mu = (dt/dp)_h$  en fonction de p, de t et de la composition. Courbes de t en fonction de p pour  $\mu = 0$ . Comparaison avec les mélanges  $He-N_2$ .

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

Chaleur spécifique du carbure de calcium aux basses températures; Kelley K. K. (Ind. Eng. Chem., 1941, 31, 1314-1315). — L'auteur détermine la chaleur spécifique du carbure de calcium à des températures comprises entre 51° et 298° K. La courbe de variation de la chaleur spécifique avec la température a une allure normale. L'entropie du carbure de calcium obtenue est  $C_{288;16} = 16.8 \pm 0.5$ . L'énergie libre de formation du carbure de calcium à partir du calcium et du graphite a été calculée, sa valeur est :  $\Delta$  F°<sub>288;16</sub> = — 15,300. G. BULTEAU.

Chaleur spécifique du bioxyde de zirconium aux basses températures; Kelley K. K. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 377). — La chaleur spécifique du bioxyde de zirconium a été déterminée dans l'intervalle de températures  $52^{\circ}-298^{\circ}$  K. L'augmentation d'entropie entre  $50^{\circ},12$  et  $298^{\circ},16$  K est de 11,587. L'entropie en dessous de  $50^{\circ},12$  K est obtenue par extrapolation. Dans l'intervalle des températures étudiées on a trouvé que la fonction somme  $D\left(\frac{345}{\theta}\right)$ 

 $+E\left(\frac{513}{\theta}\right)+E\left(\frac{861}{\theta}\right)$  représente d'une façon correcte les valeurs trouvées de la chaleur spécifique. Det E représentent respectivement les fonctions de Debye et d'Einstein. On obtient comme variation d'entropie entre 0° et 50°,12 K 0,445.  $S^{o}_{298;16}=12,03\pm0,08$ . L'entropie et l'énergie libre de formation à partir des éléments sont respectivement:  $\Delta S^{o}_{298;16}=-46,5$  et  $\Delta F^{o}_{298;16}=-244,200$ . R. BARONNET.

Chaleur de dissolution de l'éthane et du propane; Budenholzer R. A. et Sage B. H. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 1214-1220). — Détermination par voie calorimétrique des variations d'enthalpie qui se produisent quand l'éthane ou le propane sont dissous dans une huile minérale relativement non volatile. Les résultats ainsi obtenus sont comparés avec ceux que l'on obtient par d'autres méthodes thermodynamiques.

G. BULTEAU.

Mécanique statistique des phénomènes coopératifs; Kirkwood J. G. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 623-627). — Calcul de la fonction de répartition à partir des énergies libres locales. Applicable à tous phénomènes conjugués, la méthode est ici appliquée plus spécialement aux transitions ordre-désordre des solutions solides. Comparaison avec la méthode de Bethe des configurations locales, et celle de Guggenheim et Fowler (quasi-chimique).

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

Les fréquences de vibration et les fonctions thermodynamiques des hydrocarbures à longue chaîne; PITZER K. S. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 711-720). — On développe une méthode pour le calcul des vibrations d'une chaîne hydrocarbonée de longueur infinie; on trouve que les fréquences se groupent en une bande assez étroite au voisinage de 1000 cm<sup>-1</sup> et une bande large étendue de 0 à 460 cm<sup>-1</sup>. On calcule la fonction de répartition en traitant classiquement la bande large et en remplaçant l'autre par des fréquences discrètes. On tient compte enfin des vibrations des atomes H, puis ajuste les résultats par des barrières restreignant la rotation interne.

M. BASSIÈRE.

Longueur de liaison et force de liaison; Burton M. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 743). — On définit la force de liaison comme la différence entre l'énergie de la molécule et la somme des énergies des groupes qui résultent de la rupture de la liaison considérée. Il faut la distinguer de la chaleur de dissociation spectrale, qui suppose un certain mécanisme adiabatique de décomposition.

M. BASSIÈRE.

Équilibre liquide-vapeur des hydrocarbures retirés des pétroles; GRISWOLD J. (Ind. Eng. Chem. 1943, 35, 247-251). — Étude générale.

G. BULTEAU.

Le diagramme de solubilité du système benzène-pyridine-eau; Smith J. C. (J. phys. Chem., 1942, 46, 376-379). — L'étude confirme les résultats connus. M. BASSIÈRE.

Le système ternaire chlorure de lithium-dioxane-eau; Lynch C. C. (J. phys. Chem., 1942, 46, 366-370). — A 25° C il y a une zone de non miscibilité vers les fortes concentrations en dioxane. Le composé ClLi.  $OH_2$ .  $(C_2H_4)_2O_2$  a été préparé et identifié. Il peut servir à la préparation de ClLi anhydre.

M. BASSIÈRE.

Les diagrammes de solubilité des systèmes ternaires diacétate d'éthylène-acide acétique-eau et acétate de vinyle-acétone-eau; SMITH J. C. (J. phys. Chem., 1942, 46, 229-232). — A 25° C la zone de démixtion s'étend aux mélanges contenant moins d'environ 25 % acide acétique, pour le diacétate d'éthylidène, et moins de 50 % acétone, pour l'acétate de vinyle.

M. BASSIÈRE.

Système o-nitrométhane-n-propanol-eau. Équilibres vapeur-liquide dans le système ternaire et les trois systèmes binaires; Fowler A. R. et Hunt Herschel (*Ind. Eng. Chem.*, 1941, **1**, 90-95).

Équilibres liquide-vapeur des systèmes éthanol-n-butanol, acétone-eau et isopropanol-eau; Brunjes A. et Bogart M. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 255-260). — Les auteurs ont étudiés ces trois équilibres de solvants organiques et ont déterminé les coefficients d'activité des systèmes. G. Bulteau.

Équilibres vapeur-liquide du système méthylcyclopentane-benzène et d'autres systèmes binaires aromatiques; Griswold J. et Ludwig E. E. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 117-119). — L'étude du système méthylcyclopentane-benzène montre qu'il y a un azéotrope présentant un minimum à environ 90 % de méthylcyclopentane en molécules. L'équilibre de systèmes binaires contenant des hydrocarbures aromatiques est discuté.

G. BULTEAU.

Le système nitrate d'ammonium, ammoniaque, eau. Tension de vapeurs partielles et densités des solutions; Shultz J. F. et Elmore G. V. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 296-298). — Les auteurs ont mesuré les tensions de vapeur des solutions du système nitrate d'ammonium, ammoniaque, eau à 10° et 35° C, les phases vapeurs furent analysées par la méthode de conductivité thermique et les pressions partielles correspondantes de l'ammoniaque et de l'eau furent calculées. Les solutions d'essais composées par les auteurs contenaient de 5 à 30 % d'ammoniaque et de 0 à 75 % de nitrate d'ammonium; les densités de ces solutions furent prises à 35° C: Les appareils utilisés pour les mesures sont décrits.

G. BULTEAU.

Contribution à l'étude de la liaison d'hydrogène. Identification de phases par leurs spectres de rayons X dans le système antipyrine-hydroquinone; Taboury J. et Gray E (C. R., 1943, 217, 321-323). — Les diagrammes de poudre de divers mélanges antipyrine-hydroquinone, solidifiés après fusion, ont été réalisés avec le rayonnement Kα du Cu. Cette étude a confirmé les résultats de l'analyse thermique et a mis en évidence l'existence de deux combinaisons seulement : A 2-H 1, F. 131°, et

A 2-H 3, F. 127°. La première de ces combinaisons existe elle-même sous deux formes cristallines: forme α, F. 127°, qu'on obtient à partir de la solution alcoolique, forme β, F. 131°, obtenue par fusion. La combinaison A 2-H 3 peut s'obtenir aussi à partir d'une solution alcoolique à condition d'opérer en présence d'un excès d'hydroquinone. L'avantage des cristallisations dans l'alcool est de donner de gros cristaux incolores convenant à la cristallographie Raman.

Y. MENAGER.

### PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Chimioluminescence ultraviolette par oxydation du carbone; AUDUBERT R. et RACZ C. (C. R., 1944, 218, 752-753). — On a étudié, au moyen d'un monochromateur à lampe de quartz et d'un photocompteur à ICu, le spectre de luminescence ultraviolette émis par des filaments de C comprimé portés à une température de 1.000°-1.300° par un courant électrique dans un mélange 5 %  $O_2$  dans  $N_2$  et à des pressions de 50 à 200 mm Hg. L'émission, beaucoup plus faible dans N2 pur que dans le mélange oxydant, ne peut en aucune manière être attribuée au rayonnement du corps noir. Ce spectre se caractérise, dans le domaine 1.900 à 2.700 Å, par une intensité d'émission sensiblement constante. L'énergie d'activation a été trouvée égale à 84.000 + 4.000 calories; elle doit correspondre à la formation d'un complexe superficiel, tandis que l'émission serait due au retour à l'état normal de molécules excitées de CO ou CO<sub>2</sub>.

Y. MENAGER.

Quelques observations sur la photochimie des substances fluorescentes. Partie II. Extinction de la fluorescence par concentration (self extinction); Weiss J. et Weil-Malherbe H. (J. Chem. Soc., 1944, p. 544-547). — Les auteurs ont étudié l'extinction de la fluorescence par concentration des solutions en solvants variés de plusieurs hydrocarbures polycycliques et de l'éthylchlorophyllide.

H. RICHET.

Étude de la durée de vie moyenne des atomes de mercure excités par des fréquences voisines de celles de la résonance; LENNUIER R. (C. R., 1944, 218, 617-619). — L'auteur a construit les courbes de variation de la polarisation du rayonnement des atomes de Hg excités par la raie 2537 Å, en fonction de l'intensité du champ magnétique qui leur est appliqué parallèlement à la direction d'observation. L'interprétation de ces courbes met en évidence deux types bien distincts d'interactions de la lumière avec les atomes et semble prouver que la durée du passage de l'atome diffusant par son état excité est inversement proportionnelle à l'écart qui existe entre la fréquence du rayonnement incident et la fréquence Y. MENAGER. propre de l'atome.

L'effet photogalvanique. I. Les propriétés photochimiques du système fer-thionine; Rabinowitch E. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 551-559). — Les solutions de thionine et de sels ferreux blanchissent à la lumière et reprennent leur couleur dans l'obscurité. Étude cinétique de la réaction. Aux faibles con-

centrations en colorant le blanchissement est proportionnel à l'intensité lumineuse et inversement proportionnel à la concentration en ions ferriques. Le blanchissement passe par un maximum pour une certaine concentration en colorant, puis décroît en raison inverse de la concentration. Il est fortement accru par l'addition d'acíde. Discussion du mécanisme de la réaction. — II. Les propriétés photogalvaniques du système fer-thionine; ID. (Ibid., 1940, 8, 560-566). — Une pile constituée par un élément éclairé et un élément sombre peut donner jusqu'à 150 mV; elle répond 100 fois plus rapidement qu'une pile Fe-I. Dans une solution fortement blanchie, les électrons sont amenés à l'électrode par des ions semithionine tandis que les ions ferriques en enlèvent; les ions ferreux et leucothionine restent pratiquement inactifs. Le mécanisme est plus complexe dans les solutions faiblement blanchies.

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

Durée de la fluorescence du diacétyle et de l'acétone; Almy G. M. et Anderson S. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 805-814). — La durée moyenne de la fluorescence de la vapeur de diacétyle est de 1,65 x 10 - s. avec une vie moyenne des états excités de 10-5 s. On explique cet écart par le mécanisme suivant : lors de l'absorption de la lumière la molécule de diacétyle passe à un état à longue vie; elle n'émet de fluorescence qu'en rétrogradant à un état voisin; l'état à longue vie peut être un réarrangement tautomérique de la molécule. Irradiée avec 3130 A, l'acétone émet une fluorescence identique à celle du diacétyle avec 4358. L'acétone pure ne donne pas de fluorescence, elle ne l'émet qu'après un certain temps d'irradiation. On en conclut que c'est la formation de diacétyle qui provoque la fluorescence de l'acétone.

M. BASSIÈRE.

La décomposition de l'éthane photosensibilisée par le mercure. IV. La réaction à haute température; STEACIE E. W. R. et CUNNIGHAM R. L. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 800-804). — A 475° C la réaction est très similaire à ce qu'elle est à basse température. Le premier état est une rupture de la liaison C-H, suivi des réactions:

 $H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H_2$  et  $H + C_2H_5 \rightarrow 2CH_3$ Le rendement quantique double entre 100 et 475° C. M. BASSIÈRE.

Les réactions du propane photosensibilisées par le mercure aux basses pressions; DARWENT B. DEB. et STEACIE E. W. R. (*J. Chem. Physics*, 1945, 13, 563-571). — Alors qu'à haute pression les produits de la réaction sont presque uniquement C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> et H<sub>2</sub>, entre 0,7 et 84,5 mm. Hg on obtient CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. La réaction s'explique par ouverture d'une liaison C-H, suivie d'un craquage et d'un réarrangement atomique; il y a formation d'une molécule active, ce qui différencie le cas de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> de celui de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. La présence de H<sub>2</sub> favorise la rupture de la liaison C-C.

Sur les longueurs d'onde des radiations ultraviolettes susceptibles de produire de l'ozone et sur l'influence de la pression dans cette production; Briner E. et Perrottet E. (C. R. Soc. phys. et Hist. nat. Genèvé, 1940, 57, 239). — A la pression

ordinaire, il ne se produit  $O_3$  que pour des longueurs d'ondes  $\leq 2200$  U.A.; si  $O_2$  est comprimé, on obtient une quantité notable de  $O_3$  pour des longueurs d'ondes  $\geq 2200$  et même  $\geq 2500$  U.A.

F. KAYSER.

L'oxydation photochimique de l'ion iode sensibilisée par l'éosine. Influence de la concentration en oxygène et de l'intensité lumineuse; LIVINGSTON R. (J. phys. Chem., 1942, 46, 233-238). — Aux intensités lumineuses relativement faibles le rendement quantique de cette photo-oxydation est inversement proportionnel à la racine carrée de la concentration en O<sub>2</sub>; il atteint 2,8. On propose un mécanisme de la réaction.

M. BASSIÈRE.

# SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

\* La solubilité de la silice dans l'eau à haute température; Kennedy G. C. (Econ. Geol., 1944, 39, 25-36). — Détermination de la solubilité du verre de silice dans l'eau de 200° à 420° C sous une pression de 300 atm. Appareillage. Distinction entre véritable solubilité et dispersion colloïdale. Le maximum serait à 360° C de 0,20 % de silice, et la solubilité dimin e ensuite faiblement jusqu'au point critique: au delà, dans la phase vapeur, elle est fonction de la densité de la vapeur et de la température; aux hautes pressions, la vapeur peut agir d'une manière comparable au liquide.

Influence d'électrolytes sur la solubilité de substances organiques dans l'eau; VAN DER WYK A. J. A. (C. R. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, 1940, 57, 23). — Étude purement théorique en prenant pour exemple les données expérimentales fournies par Meyer et Klemm (Helv. Chim. Acta, 1940, 23, 25) sur les modifications de solubilité de l'anhydride du glycocolle en présence de sels.

F. KAYSER.

La solubilité du palmitate de sodium dans les liquides organiques; LEGGETT C. W., WOLD R. D. et MACBAIN J. W. (J. phys. Chem., 1942, 46, 429-440). - Courbes complètes de solubilité du palmitate de sodium dans le glycérol, le diéthylène glycol, l'acide palmitique, les alcools isopropylique, éthylique, n-heptylique, n-cétylique, les o-, m- et p-crésols, le n-heptane, le n-cétane et le nujol. Les phases au-dessus et au-dessous des courbes sont décrites. Courbes partielles de solubilité dans l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, l'acétamide et la n-butylamine. Les courbes dans CCl<sub>4</sub> et le l-nitropropane sont interrompues par la réaction qui a lieu au-dessus de 100° C. L'oléate de potassium dans l'éthanol se comporte comme le palmitate de sodium. La solubilité est affectée par la nature, le nombre et les relations spatiales des groupes polaires du solvant, par la polarité du solvant (moment/volume mol), la dimension et la forme des molécules du solvant. La nature colloïdale de ces systèmes est indiquée par la formation de gels, cristaux liquides, par l'existence de synérèse et par la présence de coudes dans les courbes de solubilité.

M. BASSIÈRE.

Les chaleurs de mélange dans le système ternaire éthanol-acide acétique-acétate d'éthyle déterminées par une méthode approchée rapide; Longtin B. (J. phys Chem., 1942, 46, 399-405). — On décrit un appareillage très simple (tubes de Pyrex, thermomètres au 1/10° C) permettant la mesure des chaleurs de mélange avec une précision d'environ 5 joule par mol, et qui convient pour des fins industrielles. Au voisinage de 23° C le système envisagé ne suit pas les lois simples des solutions.

M. BASSIÈRE.

Le coefficient de diffusion du sulfate cuivrique entre 0,0 et 0,35 m à 25° C; EVERSOLE W. G., KINDSVATER H. M. et PETERSON J. D. (J. phys. Chem., 1942, 46, 370-375). — La méthode expérimentale a déjà été décrite (EVERSOLE et DOUGHTY, ibid., 1937, 41, 663). Le coefficient de diffusion diminue régulièrement de la concentration 0,0 (8,2.10-6 cm²/s) à 0,35 m.  $(5,2.10^{-6})$ ; la décroissance est proportionnelle à  $c^{4/2}$  jusquà 0,0125 m. M. BASSIÈRE.

Minima dans les courbes tension superficielleconcentration des solutions d'alcool-sulfates de
sodium; Miles G. D. et Shedlovsky L. (J. phys.
Chem., 1944, 48, 57-62). — Il peut y avoir des minima
dans les courbes tension superficielle-concentration
qui résultent de deux processus: deux produits actifs
(l'un peu soluble dans l'eau) sont présents dans la
solution (dodécanol-dodécylsulfate de sodium); ou
bien mélange de deux électrolytes à anions actifs (par
ex. hexadécylsulfate de sodium-dodécylsulfate de
sodium).

M. BASSIÈRE.

Étude de la viscosité relative des solutions non-aqueuses; Briscoe H. T. et Rinehart W. T. (J. phys. Chem., 1942, 46, 387-394). — Étude de la variation de la viscosité en fonction de la température des solutions de naphtalène dans  $C_0H_0$  et  $C_0H_0$  de diphényle dans  $C_0H_0$  et de IK dans  $C_0H_0$  et la glycérine. La viscosité décroît avec l'élévation de température, sauf pour IK dans la glycérine. La viscosité du solvant est abaissée par le soluté, sauf pour ce même cas. Les solutions de IK présentent l'effet Grüneisen (minimum de  $(\eta - 1)/c$  en fonction de c). Les solutions de IK dans c0H se comportent

comme des solutions aqueuses d'électrolytes vis-à-vis de l'effet Grüneisen, et comme des solutions aqueuses de non-électrolyte vis-à-vis de la variation thermique. Les solutions de IK dans la glycérine sont toujours du type eau-électrolyte.

M. BASSIÈRE,

La thermodynamique des solutions de hauts polymères. I. L'énergie libre de mélange de solvants et de polymères à distribution hétérogène; Scott R. L. et Magat M. (J. Chem. Physics, 1945, 13, 172-177). — On étend la théorie de Florr et Huggins (J. Chem. Physics, 1942, 10, 51) au cas d'un polymère à chaînes de diverses longueurs et d'un mélange du solvant. L'énergie libre est donnée par:

$$\overline{\Delta F_0} = RT \left[ nl\Phi_0 + (1 - \Phi_0) \left( 1 - 1/\overline{m_N} \right) + \mu (1 - \Phi_0)^2 \right]$$

 $\Phi^2$  est la fraction de solvant en volume,  $\overline{m}_N$  le poids moléculaire moyen,  $\mu$  une constante caractéristique du mélange solvant-polymère. — II. La solubilité et le fractionnement d'un polymère à distribution hétérogène; Scott R. L. (*Ibid.*, 1945, 13, 178-187). — Application de la théorie précédente. On obtient les conditions critiques de solubilité et, moyennant certaines simplifications, une expression de la solubilité qui peut être étendue à des polymères partiellement gélifiés. Par la même méthode on établit la thermodynamique du fractionnement, ce qui permet de comparer les méthodes par extraction et par précipitation. On montre que l'efficacité d'un fractionnement dépend largement de la concentration.

M. BASSIÈRE.

Agents chimiques possédant des surfaces actives; DEE SNELL F. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 107-117). — Un agent chimique ayant une surface active est par définition un agent qui modifie les propriétés de la surface d'une phase en contact avec une autre. C'est le savon qui est le plus anciennement connu. De nombreux agents sont utilisés à la place du savon, les sulfonates aliphatiques sont représentés par les esters de l'acide sulfosuccinique. Le chlorure de l'acide oléique condensé avec le 2-chloroéthyamine

et suivi d'un traitement par le sulfite de sodium donne un corps de formule:

C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>ONa qui est un excellent agent de surfaces actives. Les amines quaternaires ayant des chaînes d'hydrocarbures de haut poids moléculaires forment un type réversible d'agents possédant des surfaces actives. La grande majorité des agents ayant des surfaces actives possèdent les groupements -COONa, -OSO<sub>2</sub>ONa, -SO<sub>2</sub>ONa comme groupements polaires et des radicaux d'hydrocarbures de C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub> comme groupements non polaires. L'activité des surfaces se manifeste par la diminution de la tension superficielle, la réduction de la tension interfaciale, l'augmentation du pouvoir mouillant, l'émulsification et la déflocculation.

G. BULTEAU.

Nomographes pour la tension superficielle et la viscosité des liquides organiques; DAVIS D. S. (Ind. Eng. Chem., 1942, 34, 1231). — Pour 32 composés organiques on a la relation suivante entre la tension superficielle et la viscosité.

L'auteur donne les valeurs de I/P.

$$\gamma^{1/4} = \frac{\log(\log \eta) + 2.9}{I/P}$$

γ = tension superficielle en dynes/cm

η = viscosité en millipoises I = constante de viscosité

P = constante de viscositoP = parachor

H. RICHET.

Les applications industrielles de l'azéotropisme; Levêque E. (Chimie Industrie, 1944, 52, 19-24).

\* Vitesse de propagation des ultrasons dans les mélanges méthanol-tétrachlorure de carbone; Derenzini T. et Giacomini A. (Ricerca sci., 1942, 20, 542-547). — Étude de la vitesse de propagation en fonction de la température. D'autre part la courbe vitesse-concentration présente un minimum pour une faible concentration en alcool. Après discussion on constate la participation du composé non polaire au mécanisme de la propagation.

#### ÉLECTROCHIMIE

L'activité de l'ion Cl-dans les milieux chlorhydriques concentrés; Duboux M. et Vuilleumier C. (Actes Sté helv. Sci. nat. Bâle, 1941, p. 124). — Vérification des hypothèses de Mac Innes (dans des solutions de chlorures de même valence, l'activité de Cl- est indépendante du cation associé et dans ClK l'activité de Cl- est égale à celle de K+) pour des solutions chlorhydriques concentrées. Application à la mesure de l'activité de H+ dans ces milieux en faisant usage de piles à un seul liquide.

F. KAYSER.

Sur la conductibilité de quelques mélanges d'acides minéraux RO<sub>3</sub>H<sub>3</sub> et de dérivés polyhydroxylés organiques; Kohler P. (Arch. des Sci. phys. et nat. Genève, 1944, 26, 157-194). — On a étudié la conductibilité électrique des mélanges d'un corps de la série A avec un corps de la série B: série A:

BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, (OH)<sub>3</sub>Al, PO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, AsO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, Sb(OH)<sub>3</sub>; série B: acide lactique, acide pyruvique, glucose, acétylacétate d'éthyle, pyrocatéchol, pyrogallol. L'acide borique donne naissance à des complexes, acides forts, bicycliques. L'alumine donne des acides complexes monocycliques, très peu dissociés. Avec PO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, il y a pour tous les mélanges un abaissement de conductibilité. Avec les acides arsénieux et antimonieux les actions sont moins nettes et varient suivant le corps ajouté. F. KAYSER.

L'ionisation d'électrolytes forts. I. Remarques générales, acide nitrique; Redlich O. et Bigeleisen J. (J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 1883-1887). — Le spectre Raman permet de distinguer sans ambiguité entre la formation de molécules proprement dites et celle de paires ioniques de Bjerrum et d'autres complexes intermédiaires. Les données expérimentales

montrent alors, suivant ce critère, que les nitrates alcalins sont complètement dissociés. La constante thermodynamique de NO<sub>3</sub>H est 21. Ce résultat est comparé avec les mesures obtenues par les méthodes d'absorption.

M. HAÏSSINSKY.

Ions complexes. VII. Une méthode de solubilité pour la détermination de constantes d'instabilité en solution et les ammines de nickel, cadmium et magnésium; Derr P. F. et Vosburgh W. C. (J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 2408-2411). — Connaissant par ailleurs les solubilités de IO<sub>3</sub>Ag dans l'eau et en solution ammoniacale et en déterminant la solubilité du sel en solution ammoniacale de Ni++, les auteurs calculent la concentration | de NH<sub>3</sub> libre. Les quantités totales de Ni++ et de NH<sub>3</sub> étant connues, on en déduit l'ammoniaque liée dans les complexes de Ni. La même méthode est appliquée aux complexes de Cd et de Mg avec NH<sub>3</sub>.

M. HAÏSSINSKY.

L'influence des substituants sur la force de l'acide benzoïque. V. Dans l'alcool n-propylique; Elliott J. H. (J. phys. Chem., 1942, 46, 221-227). — Les forces des acides benzoïques substitués (substituants: NO<sub>2</sub>, I, Br, Cl, F, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OH, en o-, m-, p-) sont déterminées par une méthode potentiométrique qui donne la constante d'équilibre entre l'acide benzoïque et un sel de l'acide benzoïque substitué. Le logarithme de cette constante n'est pas proportionnel à la constante diélectrique du solvant dès que celle-ci est inférieure à 24,2.

M. BASSIÈRE.

\* Calcul des propriétés thermodynamiques et association des solutions d'électrolytes; Scatchard G. et Epstein L. F. (Chem. Rev., 1942, 30, 211-226). — Nouveau mode de représenter les données thermodynamiques de sels en solutions. Illustration avec les solutions aqueuses de chlorure de ClNa et de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

Les propriétés électrochimiques des membranes minérales. III. Évaluation des activités de l'ion ammonium. IV. Mesure des activités de l'ion ammonium dans les argiles colloïdales; MARSHALL C. E. et BERGMAN W. E. (J. phys. Chem., 1942, 46, 325-334). — On peut utiliser une électrode à membrane d'argile (montmorillonite hydrogénée séchée à 490° C) pour mesurer l'activité des ions NH<sub>4</sub> au-dessous de 0,1 n, dans des solutions où il n'y a que des ions monovalents ou des ions divalents en concentration moindre que celle des ions NH4. Il y a lieu de faire une correction si les ions H sont présents; le pH doit être supérieur à 4. Courbes de titrage de beidellite, montmorillonite, illite et kaolinite par l'ammoniaque. Les sels ammoniacaux d'acides faibles agissent comme l'ammoniaque. L'activité des ions NH4 de ClNH4 n'est pas affectée par la présence d'ions polyvalents. M. BASSIÈRE.

Discussion et interprétation des résultats sur la migration de l'acide laurylsulfonique dans les solutions aqueuses; VAN RYSSELBERGHE P. (J. phys. Chem., 1944, 48, 62-65). — Les résultats de MacBain sur la migration de l'acide laurylsulfonique en solution aqueuse indiquent la présence d'une assez

grande quantité de micelles presque neutres qui compensent la migration aux concentrations au-dessus du maximumu de la courbe de transport. Au-dessous de ce maximum, les nombres de transport sont en bon accord avec les valeurs calculées par l'auteur.

M. BASSIÈRE.

Les définitions des acides et des bases de Lewis et Brônsted-Lowry; Kolthoff I. M. (J. phys. Chem., 1944, 48, 51-57). — L'auteur propose d'appeler « proto-acide » un acide au sens de Lewis (qui peut accepter une paire d'électrons d'une base pour former une liaison coordinée), et de conserver le nom d'acide à l'acide au sens de Brönsted-Lowry (combinaison d'un proton avec une base). Il n'y a pas de contradiction à adopter les deux définitions.

M. BASSIÈRE.

La vitesse de dissolution des métaux dans les acides en fonction de la surtension. I. Le potentiel de diffusion; KIMBALL G. E. et GLASSNER A. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 815-830). — Calcul de la relation entre le potentiel et le courant dans une couche qui est le siège de conduction et de diffusion, pour des solutions idéales diluées ne contenant que deux sortes d'ions. Pour une couche de diffusion de l'ordre de 50 \u03c4, pour des courants de l'ordre de 100 mA/cm<sup>2</sup>, la chute de potentiel est moindre que 1 mV; on peut donc négliger le potentiel de diffusion devant celui de la couche double à la surface de l'électrode. — II. La dissolution du cadmium dans l'acide sulfurique; ID. (Ibid., 1940, 8, 820-827). — A un potentiel donné la vitesse de dissolution est constante, indépendante de la concentration en acide et de l'agitation. Elle croît avec le potentiel de l'électrode. Ceci confirme la théorie développée plus haut. M. BASSIÈRE.

Effet du chlorure de thorium sur le potentiel à l'interface entre la silice vitreuse et les solutions de chlorure de potassium; Wood L. A. (J. Chem. Physics, 1945, 13, 429-439). — Le potentiel ζ qui est fortement négatif à l'interface entre la silice vitreuse et des solutions de ClK, est ramené à une valeur positive faible par addition de 10-0.m de Cl<sub>4</sub>Th. Les résultats sont utilisés, d'après la théorie de Langmuir, au calcul de l'épaisseur du film de mouillage et à l'ascension capillaire.

(Anglais.) M. BASSIÈRE.

Sur le mécanisme de l'émission de rayonnement ultra-violet par polarisation anodique; R. AUDUBERT (C. R., 1943, 216, 880-882). — L'hypothèse de base est que les radicaux formés conservent sous forme activée une fraction ou la totalité de l'énergie de l'ion et que l'émission ultraviolette est due à des réactions entre radicaux OH normaux et activés. En s'appuyant sur cette hypothèse, on peut établir le bilan thermochimique et calculer les longueurs d'onde des fréquences d'émission. Ces résultats présentent une concordance satisfaisante avec les données de trois sur quatre des bandes du spectre réel obtenu expérimentalement. La théorie permet également de prévoir — et l'expérience vérifie — que la nature de l'électrode et les conditions de la polarisation sont sans influence sur le spectre.

Y. MENAGER.

Électrode de verre pour les mesures du pH de solutions d'acide chromique; Hartford W. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, 14, 174-176). — L'auteur a étudié la détermination du pH des solutions d'acide chromique. Les variations de température, la pureté de l'acide et de l'eau semblent être négligeables sur le pH, si les solutions sont très diluées mais une variation de température peut modifier le pH. Une variation considérable dans les résultats de mesures de pH inférieurs à 2 se produit lorsqu'on utilise différents appareils de mesure, ces différences proviennent des potentiels de jonction.

G. BULTEAU.

Électrode à mercure à goutte; Kahan G. J. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, 14, 549). — Les connections en caoutchouc utilisées au préalable dans les électrodes à gouttes de mercure étant attaquées par le mercure. On les a éliminées et remplacées par un système de siphons.

G. BULTEAU.

Électrode à goutte de mercure simplifiée pour analyse polarographique; Mc Reynolds R. C. (Ind. Eng. Chem. anal. Ed., 1942, 14, 586-587). — L'auteur décrit une électrode à goutte de mercure très simple, faite entièrement en verre en évitant ainsi l'attaque du caoutchouc qui permet ordinairement les contacts par le mercure. G. BULTEAU.

- \* Détermination photoélectrique du pH; (Rev. sci. Instrum., 1944, 15, 353). Description sommaire du colorimètre Lumetron; on utilise les indicateurs colorés usuels après étalonnage de l'appareil au moyen de solutions tampon.
- \* Changements périodiques de la résistance électrique de l'eau soumise à des aérations successives; Kirschner F. (Naturwissenschaften, 1944, 32, 214-215). La résistance électrique de l'eau pure diminue d'abord par aération pour passer par des maxima et des minima successifs. Explication de ce phénomène.

Détermination du pH des matières textiles; WAKCHAM R. R. et SKAU E. L. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1943, 15, 616-618). — Le pH d'une matière textile est défini comme le pH de l'eau présente dans le produit sous certaines conditions de température et d'humidité.

G. BULTEAU.

Sur la variation du pH des filtrats des mélanges de chlorure et de sulfate de magnésium et d'ammoniaque; GALLIN G. (C. R., 1944, 218, 593-595). --1º A une solution de Cl<sub>2</sub>Mg de concentration connue ont été ajoutées des solutions ammoniacales de concentrations également connues et multiples les unes des autres; après 60 heures de contact on a mesuré le pH des filtrats à des températures variant de 200 à 53°. On a constaté des phénomènes analogues à ceux que présentaient les solutions ammoniacales seules (Ibid., 1944, 218, 550): à toutes les températures le pH augmente avec la concentration en ammoniaque: la courbe pH-θ a la même allure pour tous les filtrats: diminution assez rapide de 200 à 410, plus lente de 41º à 47º, chuté brusque de 47º à 50º,5, augmentation de 50°,5 à 53°; 2° pour les mélanges de SO<sub>4</sub>Mg et d'ammoniaque, le pH augmente avec la

concentration en ammoniaque, fait de 18° à 47° une chute d'abord plus puis moins accentuée, dans l'ensemble sensiblement la même que pour les solutions précédentes, et remonte brusquement de 50° à 52° jusqu'à des valeurs supérieures à celles qu'on obtenait dans le premier cas.

Y. MENAGER.

Notions de polarographie; Roy Pochon M. C. (Chimie Industrie, 1944, 52, 91-94).

Le potentiel d'oxydation de l'électrode chromocyanure-chromicyanure et la polarographie des complexes du cyanure de chrome; Hume C. N. et Kolthoff I. M. (J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 1897-1901). — La réduction de  $Cr(CN)_6$ —— et l'oxydation de  $Cr(CN)_6$ —— sur électrodes de Hg s'effectuent toutes les deux réversiblement; en solution de CNK m, au potentiel —1,14 volts. Ces mesures ainsi que la détermination du potentiel réversible de l'électrode par la méthode classique conduisent à  $E_h = 1,28$  volts (potentiel normal). M. Haïssinsky.

L'électrochimie des bains d'halogénures d'aluminium fondus. I. L'aluminium comme électrode de référence; VERDIECK R. G. et YNTEMA L. F. (J. phys. Chem., 1942, 46, 344-352). — On utilise une électrode d'Al comme référence pour mesurer les potentiels cathodiques de dépôt de chlorures dans Cl. Al fondu. Le potentiel de décomposition de Cl. Al est de 2,09 V. Potentiels de dépôt: H+, + 1,05; Hg+, + 0.91; Ni++, + 0.80; Co++, + 0.69; Ag+, + 0.66; Fe++, + 0.47; Cd++, + 0.36; Zn++, + 0.24; Mn++, -0.06V. - II. Les potentiels de dépôt du chrome, du molybdène et du tungstène; Marshall E. E. et YNTEMA L. F. (J. phys. Chem., 1942, 46, 353-358). - Qu'ils soient tri ou hexavalents, W et Mo ont sensiblement le même potentiel de dépôt, ce qui laisse prévoir une réduction préliminaire des sels hexavalents. Potentiels de dépôt par rapport à Al: W, + 0,39; Mo, + 0,31;  $\stackrel{\cdot}{\text{Cr}}$  +,  $\stackrel{\cdot}{\text{+}}$  0,16 V. Ramenés à l'électrode H, les potentiels de W (- 0,66) et Mo (-0,69) sont très voisins de ceux qu'ils ont dans les systèmes aqueux. M. BASSIÈRE.

- \* Dépôt électrolytique de chrome; Dubpernelle G. (Metal Industr., London, 1942, 60, 243-246). Chromage avec des bains d'acide chromique additionnés de sulfate ou de fluosilicate. Fonction des constituants; conditions opératoires; entretien et contrôle; anodes insolubles; équipement; préparation des métaux de base. Chromage dur.
- \* Chromage électrolytique sur le laiton; WAGNER G. (Metal Industr., London, 1942, 60, 277-278). Indications sommaires sur les conditions du chromage électrolytique du laiton.
- \* Étamage électrolytique en bain alcalin; Oplinger F. F. et Bauch F. (Metal Industr., London, 1942, 60, 275-277). — Principes d'établissement du bain. Conditions opératoires. Entretien et contrôle. Anodes. Essais des dépôts.
- \* Plombage électrolytique; Gray A. G. et Blum W. (*Metal Industr.*, *London*, 1942, **60**, 308-310). Plombage électrolytique à l'aide de bains de fluoborate

ou de fluosilicate. Formules et préparation des bains. Conditions opératoires et préparation du métal de base. Dépôt électrolytique d'alliage Pb-Sn.

- \* Bains de cuivrage au cyanure à haute efficacité; Benner H. L. et Wernlund C. J. (Metal. Industr., London, 1942, 60, 341-342). — Formules et conditions opératoires pour un bain de cuivrage électrolytique donnant rapidement un dépôt épais et brillant. Filtration, purification, anodes.
- \* Dépôt électrolytique du laiton et du bronze. Données sur de nouveaux procédés; Young C. B. F. (Metal. Industr., London, 1941, 58, 353-355). Composition de bain pour le dépôt de laiton et de bronze. Influence de température.
- \* Le dépôt électrolytique d'indium. Données opératoires pour un bain de sulfate d'indium; Linford H. B. (Metal Industr., London, 1941, 58, 393-396). Possibilité d'obtenir des dépôts d'indium mat par électrolyse de solutions de sulfate d'indium à environ 20 g d'In par litre et de pH 2,0 à 2,7. Conditions électriques. Influence du métal de base.
- \* Dépôt électrolytique d'indium; Mullin U. A. (Metal Industr., London, 1942, 60, 405-406). Bains à base de cyanure et à base de sulfate. Conditions opératoires.

Action des agents mouillants sur le dépôt électrolytique du nickel; Davis R. F., Wolfe K. et France V. G. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1546-1548). — Les auteurs ont étudié les effets de six agents mouillants très actifs tels que l'Igipon:

(C<sub>17</sub>H<sub>3</sub>-CO-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Na), la sapamine, l'acide 1.4-isopropylnaphtalènesulfonique, le bromure de cétylpyridinium, et le citronnellal ainsi que trois agents moyennement mouillants: l'o-nitrotoluène, le m-tolualdéhyde et le pyrrole sur le dépôt du nickel sur des cathodes de cuivre. Les agents mouillants électrolytiques à l'état de faible concentration dans les bains tendent à produire des dépôts de grains fins exempts de défauts. Le pH du bain devient progressivement plus élevé au fur et à mesure que le courant passant à travers la solution est plus intense.

G. BULTEAU.

Sur quelques composés du fer qui se déposent simultanément aux deux pôles; Antonoff G. (J. phys. Chem., 1944, 48, 21-23). — Dans les suspensions de certains oxydes de fer, les particules peuvent se déposer à la cathode aussi bien qu'à l'anode. Le dépôt paraît de la nature des peroxydes On suppose que les particules ont un moment dipolaire qui peut varier de l'une à l'autre, certaines pouvant ainsi fixer un ion acide, d'autres un ion négatif.

M. BASSIÈRE.

Sur quelques particularités de l'accumulateur au plomb fonctionnant aux basses températures; Briner E. et Yalda A. (C. R. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, 1941, 58, 249). — En opérant à 70°-72° avec  $SO_4H_2$  comme électrolyte et avec une f. é. m. atteignant 2,5 volts, en fin de charge, on note un dégagement d'ozone au pôle positif. F. KAYSER.

Électrocinétique. XXVI. L'effet électrovisqueux III. Dans les systèmes β-lactoglobuline. Interprétation des valeurs de K obtenues à partir des données de l'électroviscosité; Briggs D. R. et Hanig M. (J. phys. Chem., 1944, 48, 1-12). — Dans l'équation de Smoluchowski-Krasny-Ergen, pour l'effet électrovisqueux, la quantité K φ (K constante dépendant de la forme des molécules, o pourcentage de volume effectivement occupé par les molécules dans le colloïde) n'a de signification physique précise que si la molécule est indéformable. Pour vérifier ce point, on détermine les potentiels ζ, les conductivités spécifiques et les incréments de viscosité des systèmes β-lactoglobuline-ClNa et arabate de sodium-ClNa. Pour la β-Jactoglobuline, les valeurs de Kφ/C (C concentration en colloïde) est constante pour toutes les concentrations de protéine, toutes les forces ioniques et tous les pH examinés. Pour l'arabate de sodium, Kp/C décroît pour les grandes forces ioniques. On explique ceci en représentant la molécule de \(\beta\)-lactoglobuline comme pratiquement indéformable sous l'action de la pression osmotique des ions étrangers, et la molécule d'arabate de sodium comme très déformable sous la même influence. Pour la lactoglobuline, les valeurs du degré d'hydratation, de l'asymétrie, calculées à partir de Ko/C sont en accord avec celles données par la viscosité, la diffusion, l'ultracentrifugation.

M. BASSIÈRE.

#### MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Les ultrasons en métallurgie; Marinesco N. (Chimie Industrie, 55, 180-191). — L'application des ultrasons à la métallurgie a fourni déjà des résultats très intéressants. Élimination des gaz occlus dans les coulées pendant la fonte, obtention d'alliages nouveaux par dispersion d'un métal dans l'autre à l'état fondu, étamage d'aluminium et d'autres métaux, étude de la fatigue des métaux sous l'action des ultrasons de très haute fréquence; réalisation des transformations allotropiques du type étain blanc étain gris, et surtout mise au point d'un contrôle des pièces métalliques, facilement réalisable.

Le problème du manganèse pur; Deribéré M.

(Chimie Industrie, 1945, **54**, 172-176). — Étude de l'affinage électrothermique du manganèse.

\* La fabrication de l'acier d'après le procédé Perrin; Yaneske B. (Engineering, 1940, 150, 357-358). — Suite d'essais: déphosphoration d'une charge de convertisseur Bessemer sans addition de manganèse, déphosphoration d'une charge additionnée de Mn, déphosphoration d'une charge avec pourcentage élevé de OMn dans les scories.

Technique et applications à la chimie de la microradiographie; CLARK G. L. et GROSS S. T. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, 14, 676-683).

Vu la grosse importance que prend la microradiographie en recherche chimique et dans l'industrie les auteurs décrivent dans cet article les appareils, les procédés ainsi que les applications de la microradiographie. Comme il est impossible d'agrandir les images de rayons X dans le même sens que les images optiques sont agrandies par un système convenable de lentilles, il est nécessaire d'enregistrer l'image des rayons X sur une plaque photographique et ensuite augmenter l'image de la photographie. Si l'on emploie l'émulsion de Lipmann avec un halogénure d'argent dont les grains sont très fins, on peut obtenir un grandissement de 300 sans pertes appréciables de détails. Le fait d'obtenir un bon diagramme de rayons X dépend aussi du choix des longueurs d'onde utilisées qui permettent de différencier les constituants d'un échantillon radiographié. Les auteurs ont mis au point une nouvelle technique utilisant deux ou plusieurs radiations caractéristiques permettant de différencier les composants des alliages, par exemple les alliages: cuivre-glucinium, aluminium-magnésium, aluminium-cuivre, bronze, plomb-fer, plomb-antimoine. Au lieu d'employer des rayons X très mous produits par un appareillage spécial avec une tension de quelques milliers de volts et applicables par suite à la radiographie d'un petit nombre de produits, de très bons résultats furent obtenus avec les rays Ka caractéristiques du molybdène du cuivre, du fer, du cobalt, du chrome. Les microradiographies permettent de remplacer très avantageusement le microscope dans l'étude de la structure des métaux, avec l'avantage qu'elles donnent une vue à trois dimensions des échantillons étudiés, elles servent aussi dans des applications biologiques et aussi dans l'étude de la structure des bois. G. BULTEAU.

\* Diffraction des électrons sur des alliages zinc-cuivre; König H. (Reichsber. Phys., 1944, 1, 7-10). — La structure des couches de zinc pulvérisé par dessus du Cu sur une pellicule de collodion révèle les alliages suivants: laitons  $\eta \to \epsilon \to \gamma \to \beta \to \alpha$ . Le laiton  $\epsilon$  se présente ici avec des constantes réticulaires différentes de celles connues en masses compactes.

Sur une méthode d'attaque micrographique très sensible du cuivre; JACQUET P. (C. R., 1944, 218, 790-791). — En appliquant la méthode de CAP-DECOMME (Bull. Soc. franç. Min., 1940, 63, 57; Métaux, Corrosion, Usure, 1943, 17, 53) à l'observation des structures des surfaces de Cu polies, mais en utilisant pour ce polissage une solution de PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> à 100 g par litre et en réduisant à 60 secondes la durée de la mise en court-circuit, on a pu éliminer les phénomènes de corrosion parasites inévitables avec les réactifs d'attaque autres que le sulfhydrate d'ammonium. Les résultats donnés à titre d'exemples montrent que cette méthode d'attaque électrolytique permet de déceler l'hétérogénéité structurale résultant de minimes déformations du réseau cristallin, ce que ne permettent de faire à ce stade précoce ni la micrographie classique, ni la radiographie.

Y. MENAGER.

\* Microanalyse thermique de systèmes binaires organiques; Kofler A. (Naturwissenschaften 1943, 31, 553-557). — Analyse thermique qualitative (mise en évidence d'eutectiques, de combinaisons moléculaires, de caractères d'isomorphisme, etc.) par la méthode dite de contact: observation, au microscope, de la zone de contact des deux substances. Déterminations quantitatives par étude des cristaux au microscope.

Mise en évidence très sensible par l'oxydation anodique de la précipitation dans les solutions d'aluminium-magnésium; Lacombe P. et Beau-Jard L. (C. R., 1944, 218, 878-880). — L'alliage, poli électrolytiquement, est soumis à une oxydation anodique de 30 minutes dans  $SO_4H_2$  à 10 % en poids sous 1,5 amp/dm². Les alliages trempés homogènes se recouvrent d'une pellicule d'oxydation, avec dépolissage de la surface oxydée par attaque préférentielle des limites des grains. La comparaison par cette méthode d'une coupe de la pellicule d'oxydation d'un alliage Al. Mg à 9 % trempé et du même alliage revenu 10 h à 200°, a permis de déceler l'hétérogénéité de composition de la solution solide, confirmée au cours du revenu par l'hétérogénéité de la précipitation.

Y. MENAGER.

- \* La dilatation thermique de l'aluminium de 0° à 630° C; Wilson A. J. C. (*Proc. phys. Soc.*, 1941, 53, 235-244). Mesure par les diagrammes de Debye-Scherrer des constantes réticulaires de Al. Description de la chambre à haute température utilisée. Résultats. Comparaison avec la loi de Grüneisen.
- \* L'équation de Grüneisen pour la dilatation thermique; Hume-Rothery W. (Proc. phys. Soc., 1945, 57, 209-222). Forme correcte de la relation de Grüneisen reliant les changements de volume aux variations de l'énergie thermique. Discussion d'une méthode simple et précise permettant de déduire de cette équation les constantes qui s'y trouvent. Accord de la théorie et de l'expérience dans le cas des métaux cubiques. Pour le Mg et le Zn (hexagonaux), l'équation n'est plus valable aux basses températures si le corps a un coefficient de dilatation négatif dans une direction.

Le fleurage de l'acier et de la fonte; EYT E. (C. R., 1943, 217, 373-374). — Une étude systématique faite aux aciéries de Pamiers établit que : 1º le « voile », couche continue formée à la surface du métal par la multiplication et l'accroissement des « fleurs », est constitué par les oxydes des éléments métalliques de l'acier; 2º sa durée de formation dépend de la composition chimique et augmente en présence d'éléments plus oxydables que Fe et dont les oxydes sont volatils; 3º la température de formation du voile dépend uniquement de la composition chimique et se trouve au P. F. du corps le plus réfractaire; 4º l'épaisseur du voile, déterminée par la mesure du pouvoir émissif, est très faible, 40 à 100 mµ, ce qui explique le mouvement des fleurs; 5º la formation est due à l'absence de O2, sa diffusion dans la masse, la diffusion inverse des éléments vers la surface et la stabilité des oxydes; 6º le phénomène donne des indications pratiques intéressantes sur la température, le degré d'oxydation, la tension superficielle, la grosseur de cristallisation, le degré de dégazage et la qualité du métal.

Y. MENAGER.

\* Le dégazage des bronzes d'étain. Mise au point d'un procédé utilisant un fondant efficace; Pell-Walpole W. T. (Metal Industr., London, 1944, 64, 341-342). — Porosité due aux gaz. Influence de la vapeur d'eau. Qualités demandées au fondant. Amélioration des propriétés mécaniques des bronzes obtenus avec des fondants oxydants.

Traitement anodique de l'aluminium dans un bain d'acide chromique; Darrin M., Tarr O. F. et Tubh L. G. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1575-1580). — On donne les relations existant entre la résistance à la corrosion, l'épaisseur des films, la densité de courant, le temps de traitement et dans le traitement anodique de l'aluminium dans un bain d'acide chromique.

G. BULTEAU.

\* Théorie et pratique de la phosphatation; JAEGER H. (Galvano, 1945, 14, 15-16). — Théorie chimique et électro-chimique. Préparation de la surface. Compositions des solutions, composition de la couche, température de la phosphatation. Détermination de la fin de l'opération.

Étude des dépôts et de la corrosion dans les appareils de refroidissement; HAERING D. W. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1365-1369). — La formation des dépôts salins est influencée par la concentration des solides dissous. Les glucosides sont des inhibiteurs de la corrosion et de la formation des dépôts salins, plus puissants que l'hexamétaphosphate. Les concentrations en chlorure affectent directement le taux de corrosion. G. BULTEAU.

Emploi du sulfate ferrique dans le traitement des métaux; Percival J. O., Dyer C. P. et Taylor M. H. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1529-1535). — Le

sulfate ferrique est utilisé couramment pour le brillantage des aciers et des alliages de cuivre.

G. BULTEAU.

Gaz carburé dans le procédé Hypercarb; Dar-RAH W. A. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 54-59). — Étude et description du procédé Hypercarb permettant d'appliquer sur l'acier un recouvrement à haut pourcentage de carbone augmentant la dureté et la résistance de la surface. Le procédé consiste à soumettre les aciers à une atmosphère d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures en pourcentage déterminé à température et dans un temps donnés.

Gaz de ville employé pour atmosphères spéciales; CLINE C. R. et SEGELER C. G. (Ind. Eng. Chem. 1941, 34, 46-54). — Composition et origine de différentes atmosphères protectrice-types pour fours, produites à partir de gaz et employées dans divers procédés: recuit des métaux sans décarburation, polissage, purification à chaud, etc.

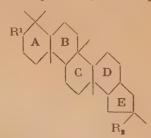
Récentes études sur l'oxydation anodique de l'aluminium et de ses alliages; (Chimie Industrie, 1945, 54, 389-395).

Les métaux précieux dans l'industrie chimique; BLOT M. (Chimie Industrie, 1945, **54**, 227-234).

La cémentation gazeuse; Pomey J. (Chimie Industrie, 1945, 54, 23-32 et 97-104). — L'étude au laboratoire du mécanisme de la cémentation gazeuse a permis à l'auteur de mettre au point des procédés industriels parfaitement réglables qui font que cette cémentation pourra remplacer avantageusement la cémentation en caisse.

# PROPRIÉTÉS DES SURFACES. ADSORPTION. COLLOIDES

Films de surface des dérivés du lupane; Bilham P., Jones E. R. H. et Meakins R. J. (J. Chem. Soc., 1941, p. 761-766). — Les auteurs ont fait des mesures de films de surface sur les dérivés suivants du lupane: lupanol, Ψ-lupénol, acide bisnorlupanique, lupanediol, acide acétylbisnorlupanolique, acide bisnorlupanolique, monoacétate de lupanetriol, lupènediol, norlupanol et norlupanediol. Les faibles valeurs de l'aire limite observées en particulier avec l'acide bisnorlupanique et le Ψ-lupénol et les fortes valeurs de cette même aire obtenues avec le lupènediol et le monoacétate de lupanetriol, ainsi que certaines



données chimiques, fournissent la preuve que dans le lupéol le groupement isopropényle est situé dans le noyau E à l'extrémité du système cyclique comme le montre la formule  $\mathbf{I}$  ( $\mathbf{R_1} = \mathbf{OH}, \, \mathbf{R_2} = \mathbf{CCH_3} = \mathbf{CH_2}$ ).

M. MARQUIS.

L'adsorption physique et l'adsorption chimique; Travers A. (Chimie Industrie, 1944, 52, 35-43). — L'auteur expose les deux types d'adsorption très différenciés: l'adsorption physique qui met en jeu des forces d'orientation dues aux dipoles permanents ou induits et l'adsorption chimique qui correspond à des forces de liaison du type covalence et qui fait intervenir par conséquent des énergies plus grandes. Les deux modes d'adsorption peuvent se superposer, de même qu'à l'adsorption physique peut succéder l'adsorption ou solution dans la masse de l'adsorbant ou la condensation capillaire.

L'adsorption sélective : la chromatographie; MEUNIER P. (Chimie Industrie, 1944, 52, 68-74). — Description de l'appareillage, des agents adsorbants et des principaux solvants utilisés en chromatographie. L'auteur indique les diverses opérations à effectuer, esquisse les bases théoriques sur lesquelles repose cette méthode d'analyse et donne deux exemples détaillés d'application quantitative de la chromatographie.

#### CHIMIE PHYSIOUE

# STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Modèle des forces de valence et dissociation de molécules polyatomiques; Wehrli M. et Milazzo (Helv. Chim. Acia, 1943, 26, 1025-1033). - Les différences entre les énergies de liaison simples 8 et les énergies de dissociation D observées. particulièrement chez les molécules triatomiques, ont été étudiées. Les différences importantes sont expliquées par le transport d'électrons pendant ou après la dissociation. Les électrons migrent des liaisons rompues vers les liaisons restantes voisines qui sont ainsi relâchées ou fortifiées. Des migrations inverses, la plupart du temps accompagnées de déplacements d'énergie, ont lieu lors de la formation de liaisons. Lors de la formation du pont hydrogène, un électron migre, totalement ou partiellement, dans le pont H ... O qui prend naissance. Les résultats de l'examen spectroscopique prouvent que cet électron provient du groupe -OH voisin. Les conditions dans lesquelles les constantes élastiques et l'énergie de liaison y attachée & peuvent être transportées sur d'autres liaisons, sont discutées; ces conditions ont été trouvées remplies par une série de molécules triatomiques. L'étude des spectres de fluorescence des molécules ClBrHg et BrIHg conduit, pour les énergies de dissociation, aux valeurs 69,6 et 63,5 k cal/mol si pour ClBrHg l'atome Br et pour BrIHg, l'atome I sont dissociés. (Allemand.) R. MARQUIS.

Une investigation sur la formation des liaisons coordonnées ou liaisons critiques par des mesures de moments dipolaires; PHILLIPS G. M., HUNTER J. S. et Sutton L. E. (J. Chem. Soc., 1945-p. 146-162). Les auteurs ont étudié les oxydes et les oxyacides des éléments des groupes V, VI et VII. Les résultats obtenus en rassemblant les mesures de moments dipolaires et les données thermiques, montrent qu'en général les formules anciennement proposées sont plus proches de la vérité que celles des hypothèses récentes (Lewis). Cette étude très complète a porté sur 11 dérivés du soufre, sur 14 composés phosphoreoxygène et phosphore-soufre, sur les composés chloreoxygène, sur les composés organiques contenant un ou plusieurs de ces éléments, ainsi que sur les autres H. RICHET. éléments des 3 séries envisagées.

Formation et structure de quelques composés organiques moléculaires. — III. Polarisation diélectrique de quelques composés solides cristallisés; Kronberg H. et Weiss J. (J. Chem. Soc., 1944, p. 464-469). — Les auteurs ont étudié 11 composés moléculaires (anthracène-acide picrique, anthracène - trinitrobenzène, benzidine - trinitrobenzène, ... p-phénylènediamine-trinitrobenzène, ... quinhydrone) en mesurant leurs constantes diélectriques moyennes par une méthode d'immersion. Ils en déduisent qu'il est à peu près évident que ces composés ont un caractère ionique qui s'accorde aussi avec leurs autres propriétés physiques (polarisation électronique, indice de réfraction, susceptibilité diamagnétique.

H. RICHET.

Dispersion spécifique des hydrocarbures purs; Thorpe R. E. et Larsen R. G. (Ind. Eng. Chem., 1942, 34, 853-863). — Les auteurs ont rassemblé pour un grand nombre d'hydrocarbures purs les résultats obtenus pour les dispersions spécifiques, en vue de relier la dispersion spécifique à la structure moléculaire. Ils ont trouvé une formule permettant le calcul de cette dispersion à partir du nombre d'atomes de carbone. La présence de double liaison produit une exaltation de la dispersion spécifique. La formule obtenue est la suivante:

Dispersion spécifique = 
$$\frac{P}{C}$$
 (98,4) +  $\frac{n}{C}$  (98,3) +  $\frac{u}{C}$  (189,3)

P= nombre d'atome de carbone parffiniques n= — naphténiques u= — liés par des liaisons éthyléniques C= nombre total d'atomes de carbone

Pour les hydrocarbures non saturés, conjugués ou non la formule s'applique bien. Dans le cas des hydrocarbures cycliques il faut faire intervenir un coefficient d'exaltation (benzène, naphtalène, diphényle, diphénylméthane, phénanthrène, phénylbutadiènes...). Les auteurs donnent un très grand nombre de résultats.

H. RICHET.

Effet du pH sur la transmission de l'infrarouge proche par quelques solutions; Déribéré
M. (Ann. Chim. anal., 1946 [4], 28, 12-13). — Les
modifications structurales dues à la réaction du milieu
ambiant, même lorsqu'elles se manifestent optiquement par des modifications sensibles de la transmission dans le visible, sont généralement sans effet
sur la transmission de l'infra-rouge proche.

E. CATTELAIN.

Le spectre d'absorption des oxyaldéhydes, des oxycétones et de leurs esters méthyliques; Morton R. A. et Stubbs A. L. (J. Chem. Soc., 1940, p. 1247-1359). — Les spectres d'absorption des aldéhydes o, m et p-oxybenzoïques, des o, m et p-oxyacétéphénones et de leurs éthers méthyliques, est dominé par un maxima d'absorption d'origine benzénique, mais avec de forts déplacements; il se produit aussi une absorption sélective qui apporte des modifications du second ordre quand il y a formation de liaison hydrogène (chelation) et intéraction entre les OH des corps dissous et les solvants polaires.

P. CARRÉ.

Volume moléculaire et structure. VII et VIII; GIBLING T. W. (J. Chem. Soc., 1944, p. 380-385). — Dans une série de tableaux l'auteur rassemble les valeurs des parachors calculées et observées pour les esters méthyliques, éthyliques, butyliques, amyliques, et allyliques des acides formique, acétique, butyrique propionique et stéarique ainsi que pour quelques cétones (l-menthone, ...) et les anhydrides d'acides

gras en C2, C3, C4, C5 et C6. Le volume moléculaire dépend de la position relative dans l'espace de deux groupes carbonyles reliés par un oxygène (dans le cas des anhydrides), et plus la structure du composé deviendra plane, plus la contribution du parachor sera faible. L'auteur étudie ensuite le cas des sulfures, des thiols et des disulfures pour les radicaux en C1,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$  et  $C_8$ . — **IX**; (J. Id. Ibid., 1945, p. 236-240). — Se basant sur les déterminations des parachors d'un certain nombre d'hydrocarbures paraffiniques, l'auteur conclut à la nécessité de revoir les méthodes de calcul proposées antérieurement. Il expose ensuite la représentation du volume moléculaire considéré comme consistant en « sphères d'in-H. RICHET. fluences ».

Relations entre les constantes critiques et les parachors; Herzog R. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 997-1001). — Il existe des relations entre le parachor et la température critique ( $\odot c = a[P] + b$ ), entre le parachor et le volume critique (Vc = [P]/0,78 ou

 $Vc=C[P]/Pc^{0.25}...)$  et entre le parachor et la pression critique  $(Pc=(C[P]/Vc)^4)$ . L'auteur donne des exemples parmi les corps de la série aliphatique et ceux de la série aromatique.

Viscosité des solutions de n-paraffine. Relations entre la viscosité et la structure de polymères à chaîne linéaire; Kemp A. R. et Peters H. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 1108-1112). — Les mesures de la viscosité de solutions équimoléculaires de n-paraffines dans le n-hexane ont fait ressortir une bonne concordance avec la relation de Staudinger qui prévoit que la viscosité spécifique est exactement proportionnelle à la longueur de la chaîne. Des expériences effectuées sur des polymères à chaîne linéaire variable, ont fait apparaître une nouvelle constante viscosimétrique, qui permet de connaître la longueur de la chaîne de composés polymères, même dans le cas d'une chaîne ramifiée puisque les groupes latéraux d'un polymère à chaîne ramifiée ont une légère influence sur la viscosité. A. DESJOBERT.

# CONSTANTES PHYSIQUES DES CORPS

Pression de vapeur de l'acide nitrique liquide (à 100 %); EGAN E. P. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 303-304). — L'auteur compare ses résultats expérimentaux avec les pressions de vapeur obtenues par calcul à partir des données thermodynamiques. L'accord est satisfaisant.

H. RICHET.

Nomogrammes tension de vapeur-température Lippincott S. B. et Lyman M. M. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 320-323). — Des nomogrammes sont donnés par les auteurs, indiquant les relations entre les tensions de vapeur et les températures de composés bouillant entre — 50° et 550° C. Si deux des trois quantités suivantes: tension de vapeur, température et point d'ébullition normal sont connues, la troisième est donnée par les nomogrammes. Ces nomogrammes sont basés sur une forme modifiée de l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$\Delta t = \frac{(273,1+t) (2.8808 - \log p)}{\Phi + 0.15 (2.8808 - \log p)}$$

où  $\Delta t$  est le nombre de degré C à ajouter pour observer le point d'ébullition, t le point d'ébullition observé en degré C.  $2.8808 - \log p = \log de$  la pression observée soustrait du log de  $750 \Phi$  une quantité proportionnelle à l'entropie de vaporisation à 760 mm.

Nomographe réfraction moléculaire-viscosité; LAGEMAN R. T. (*Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 600). — Viscosité et réfraction moléculaire sont liées par une constante constitutionnelle. H. RICHET.

Capacités calorifiques des hydrocarbures gazeux; Stull D. R. et Mayfield F. D. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 639-645. — Les capacités calorifiques ont été calculées à partir de données spectroscopiques en modifiant et en étendant le raisonnement de Bennewitz, de Rossner et de Dobratz. Les auteurs donnent dans un tableau les capacités calorifiques calculées de 39 hydrocarbures, comparées avec celles connues auparavant. Les différences sont inférieures à 4 %. L'intervalle des températures va de 250° à 1500° K.

Hydrocarbures. Chaleurs spécifiques et puissance nécessaire pour la compression; Scheibel E. O. et Othmer D. F. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 580-583). — Cette étude porte sur les hydrocarbures compris entre le méthane et le n-nonane Les auteurs donnent des nomographes et des méthodes de calcul permettant de déterminer les chaleurs spécifiques, les températures finales après expansion ou compression et possibilité de calculer la puissance nécessaire pour ces opérations à partir des constantes physiques des hydrocarbures.

#### PHYSIQUE CRISTALLINE

Étude de la diffraction X par l'alumine gamma; Ellinek M. H. et Fankuchen I. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 158-163). — L'alumine gamma a une grosse importance industrielle à cause de ses propriétés déshydratantes. Les auteurs donnent les diagrammes Debye-Scherrer de cette alumine, qui a une maille cristalline cubique dont le côté a 8,4 Å.

H. RICHET.

Les méthodes de diffraction dans la chimie

moderne des structures; Robertson J. M. (J. Chem. Soc., 1945, p. 249-257). — Exposé des méthodes de diffraction, de l'application de celles-ci aux structures moléculaires (liaisons entre atomes identiques et différents) et de l'avenir et de l'extension des méthodes de diffraction. Une bibliographie importante accompagne cette étude.

H. RICHET.

Un emploi du microscope électronique en chimie microscopique; Gulbransen E. A., Phelps

R. T. et LANGA ALOIS (Ind. Eng. Chem. anal. Ed., 1945, 17, 646-652). — Les auteurs étudient les possibilités d'emploi du microscope électronique en chimie microscopique, en particulier pour contrôler le grossissement des cristaux de minces films de plastiques, cette technique est basée sur la diffusion des ions et des molécules à travers le film de plastique, puis précipitation subséquente sur le film. La méthode de diffusion permet de faire un meilleur contrôle de la forme et des dimensions des cristaux que de préparer ces cristaux par mélange direct. L'analyse par diffraction électronique est utilisée pour permettre une identification du cristal. Un rôle important joué par le microscope électronique est l'étude des précipités qui ne sont pas perceptibles au microscope optique. G. BULTEAU.

Sur la formation des germes dans les transformations allotropiques; LAURENT P. (C. R., 1944, **218**, 320-322).

Processus chimiques dans les réactions continues. Cinétique des réactions; HULBURT H. M. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 1012-1017). — L'auteur étudie l'aspect physico-mathématique des réactions homogènes dans un réacteur cylindrique puis dans le cas de la diffusion. H. RICHET.

Vitesses de réactions de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré sur le fer et l'acier; PRUTTON C. F., TURNBULL D. et DLOUHY G. (Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., 1945, 37, 1092-1097). — La réaction de l'hydrogène sulfuré sur le fer est fonction du temps t suivant  $y^2 = kt + A$ . k étant fonction de la température et de la pression, A du fer mis en jeu, L'addition d'oxygène accélère la réaction mais celle-ci est ralentie par l'oxyde de fer formé à la surface. L'acide chlorhydrique réagit beaucoup moins rapidement. Dans un mélange 1 — 1 de SH2 et de ClH, le chlorure se forme à la même vitesse mais le sulfure se forme 3 à 10 fois plus lentement qu'avec SH2 pur. On peut donc observer une certaine inhibition du fer attribuée à la formation de microcristaux de chlorure ferriques entremêlé dans la pellicule formée.

HAUMONT.

Cinétique de l'addition des halogènes sur les composés non saturés. V. Les acides  $\alpha.\beta$  non saturés et catalyse par l'acide bromhydrique; MORTON J. D. et ROBERTSON P. W. (J. Chem. Soc., 1945, p. 129-131). — Dans le cas de l'acide β.β-diméthyl-acrylique et du brome en solution acétique la présence de BrH n'accélère la réaction que légèrement. L'action catalytique est forte dans le cas des acides acrylique, crotonique, maléique, citraconique... On peut admettre que l'on a:

$$Br_2 + BrH \stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow} Br_3H$$
.

On constate en effet que pour ces acides Br<sub>3</sub>H est un excellent agent bromant. - VI. Les halogénures d'allyle. Catalyse par le chlorure de lithium et par l'acide bromhydrique; SWEDLUND B. E. et Ro-BERTSON P. W. (J. Chem. Soc., 1945, p. 131-133).

Structures des complexes de fluorures. Hexafluogermanate de rubidium; VINCENT W. B. et HOARD J. L. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1233-1234). — Détermination de la structure cristallographique et des distances interatomiques par rayons X. R. MARTON.

Échange de bases dans les silicates cristallisés; HENDRICKS S. B. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 625-630). — Quand on étudie les silicates cristallins on constate que ceux qui présentent une grande capacité d'échange de cathions ont des structures feuilletées. C'est le cas des zéolites, de la glauconite, de l'illite... L'auteur donne les structures probables de ces silicates et explique cette faculté d'échange par le fait que les cathions se trouvent surtout placés dans les plans de clivage. (Montmorillonite, kaolin.)

H. RICHET.

# CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

On constate que le chlorure et le bromure d'allyle additionnent le brome en solution acétique à un taux plus faible que le benzoate d'allyle et que cette réaction est accélérée par BrH et surtout par le chlorure de lithium. Les auteurs examinent la question du point de vue théorique (attaque nucléophilique sur le Y carbone). H. RICHET.

Cinétique de la réaction entre le chlore et l'oxyde nitrique; STODDART E. M. (J. Chem. Soc., 1944, p. 388-393). — Les travaux antérieurs ont montré que cette réaction est influencée par les conditions de surface et par l'adsorption du chlorure de nitrosyle. On constate d'autre part que la vitesse de la réaction diminue d'expérience en expérience si on utilise le même appareillage. Cela est dû à une adsorption du chlorure de nitrosyle par l'humidité adsorbée par les parois du récipient car le verre retient l'eau avec une grande force. Si l'on peint le récipient ces phénomènes disparaissent. H. RICHET.

Cinétique de la sulfonation de quelques composés aromatiques par l'anhydride sulfurique; DRESEL E. et HINSHELWOOD C. N. (J. Chem. Soc., 1944, p. 649-652). — Les auteurs ont étudié la cinétique des réactions de la sulfonation du benzène, du bromobenzène, du m-dichlorobenzène, de α-nitronaphtalène et du p-nitro-anisol. Toutes ces réactions sont du deuxième ordre. Les vitesses de réaction à 40° décroissent pour les dérivés du benzène et les dérivés de ses H. RICHET. homologues.

L'halogénation des éthers phénoliques et des anilides. XII. Quelques énergies d'activation suivant Arrhénius; Jones B. (J. chem. Soc., 1942, p. 418). - La vitesse de chloruration dans le noyau de 21 éthers du type p-OR.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X dissous dans l'acide acétique a été mesurée à 15° et 25°. R est un simple groupement alcoyle ou un groupement benzyle substitué, X est soit -F, -Cl, -COPh, -OCOPh ou NO2. La comparaison des constantes de vitesse de réaction calculées par la formule k = PZeE/RT permet de conclure que l'énergie d'activation pour les éthers

étudiés varie entre 9850 cal et 14650 cal suivant les substitutions. — XIII. Les énergies d'activation suivant Arrhénius des éthers aromatiques di et polysubstitués; Id. (Ibid., 1942, p. 676). — L'étude cinétique de la chloruration dans le noyau des éthers aromatiques a été étendue aux éthers di et polysubstitués. La constante de vitesse R = PZeE/RT montre que l'énergie d'activation varie de 9900 et 14350 cal.

Réactions chimiques en système à écoulement continu : réactions hétérogènes; Hulburt H. M. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1945, 37, 1063-1069). — Cinétique des réactions catalysées par les parois d'un cylindre.

Réactivité des combustibles solides; Orning A. A. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 813-816). — Étude des indices de réactivité pour 68 charbons et pour 35 cokes. H. RICHET.

Étude thermodynamique des appareils produisant des gaz de combustion. Application aux moteurs à combustion interne; Oleson A. P. et Wiebe R. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 653-660). — Les auteurs étudient les chaleurs de combustion d'un certain nombre de combustibles: charbon de bois, anthracite, bois..., puis la combustion de l'hydrogène, des hydrocarbures légers et des alcools. Ils donnent ensuite les courbes représentatives de la compression d'un mélange gazeux et les conditions nécessaires à l'équilibre après combustion. H. RICHET.

Étude sur la désintoxication des catalyseurs.

I. Revue générale de quelques désintoxicants;

MAXTED E. B. (J. Chem. Soc., 1945, p. 204-207). —
Cette étude porte sur la désintoxication des catalyseurs d'hydrogénation à base de platine emprisonnés par la cystéine, le β-thionaphtol et le thiophène. Par addition de petites quantités de certains peracides ou de leurs sels (acides persulfurique, perphosphorique, perchromique, permolybdique et pertungstique), on obtient une bonne désintoxication après un temps d'environ 20 minutes.

H. RICHET.

Poisons des catalyseurs dans l'hydrogénation en phase liquide. Effets des composés du soufre ayant des degrés variés d'oxydation; GARRELL DEEM A. et KAVECKIS J. E. (Ind. Eng. Chem., 1943, 37, 1373-1376). — Les composés du soufre dans cinq états différents d'oxydation furent étudiés pour déterminer leur effet sur le taux d'hydrogénation du phénol, du naphtalène et de la quinoléine avec le nickel de Raney comme catalyseur. Le degré d'empoisonnement dépend du degré d'oxydation du composé soufré et aussi du produit qui est hydrogéné. Dans l'hydrogénation du phénol, le catalyseur est empoisonné partiellement par la diphénylsulfone et complètement par la diphénylsulfoxyde, le diphénylsulfure et le thiophénol. Le naphtalène est empoisonné partiellement par la diphénylsulfone et le benzène sulfonate de sodium et complètement avec le diphénylsulfoxyde, le diphénylsulfure et le thiophénol. La quinoléine est partiellement empoisonnée par le méthyl-p-toluène sulfonate, le benzène sulfonate de sodium, la diphénylsulfone, le diphénylsulfoxyde, le diphénylsulfure et le thiophénol. G. BULTEAU.

Représentation des données relatives aux constantes d'équilibre; Scheibel E. O. et Jenny F. J. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 80-82). — Les auteurs donnent les nomographes relatifs aux mélanges d'hydrocarbures. Ces nomographes qui sont empiriques sont très pratiques pour le calcul des points de bulle, des points de rosée... Les hydrocarbures examinés vont du méthane au tétradécane. H. RICHET.

Action du solvant sur les équilibres d'association; Wassermann A. (J. chem. Soc., 1942, p. 621). — La constante d'équilibre entre le radical libre p-benzoyl- $\alpha$ .  $\alpha$ -diphénylhydrozyle et son dimère le dibenzoyltétraphényltétrazanne  $K = Be^{-\Delta H/RT}$  dépend d'une constante B et de la chaleur de réaction. Ces deux quantités sont fonction de la nature du solvant qui influe sur la solut-ilité et la chaleur de dissolution.

G. LEJEUNE.

Thermodynamique des paraffines gazeuses. Chaleurs spécifiques et autres propriétés; PITZER K. S. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 829-831). — L'auteur donne les chaleurs spécifiques moléculaires, les entropies. — . des hydrocarbures normaux suivants: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>.

H. RICHET.

Pouvoir calorifique des gaz naturels. Détermination des pouvoirs calorifiques supérieurs et inférieurs au moyen d'un calorimètre à gaz à courant d'eau; Headlee A. J. W. et Hall J. L. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 953-955). — La méthode calorimétrique proposée ici accroît l'exactitude, diminue la durée de l'essai et la quantité de l'échantillon. Les résultats concordent avec ceux trouvés auparavant. Les pouvoirs inférieurs et supérieurs ainsi trouvés sont reliés par une équation empirique valable pour les hydrocarbures saturés.

A. DESJOBERT.

Chromites de fer et de magnésium. Chaleurs spécifiques aux basses températures; Shomate C. H. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 910-911). — Étude des chaleurs spécifiques de ces corps entre  $52^{\circ}$  et  $298^{\circ}$  K. La courbe des chaleurs spécifiques de  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Fe}$  présente 2 pointes : à  $75^{\circ}$  et  $135^{\circ}$  K. Entropies moléculaires à  $298.16^{\circ}\text{K}:\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Fe}$ ,  $34.9 \pm 0.4$ .  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Mg}: 25.3 \pm 0.2$ .

A. DESJOBERT.

Capacités thermiques à haute température des chromites de fer et de magnésium; Naylor B. F. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 933-934). — Mesures faites sur des échantillons synthétiques de ces deux substances sur une échelle de température allant de 25° à 1500° C. Une table résume les capacités thermiques et les entropies au-dessus de 25° C à des intervalles de 100°. Les données sont aussi représentées par des équations. A. DESJOBERT.

Système éthanol-eau. Propriétés aux pressions élevées; Griswold J., Haney J. D. et Klein V. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1943, **35**, 701-704). — En vue d'expliquer certains processus industriels, les auteurs

ont étudié le comportement de ce système pour les pressions de saturation jusqu'à 275° C. Ils donnent les pressions et les températures critiques correspondantes.

H. RICHET.

Analyse des mélanges ternaires contenant des composants non solubles en toutes proportions; SMITH A. S. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 185-187). — L'auteur décrit une méthode permettant de résoudre cette difficulté. La méthode est basée sur la détermination des deux points de saturation de l'isotherme de solubilité du mélange ternaire lorsque l'on ajoute deux des composants au mélange. Comme exemple l'auteur a étudié les mélanges éthanol-benzène-eau, propanol-2-nitrométhane-eau, acétone-chloroforme-eau et méthyléthylcétone-sulfure de carbone-eau.

H. RICHET.

Rectification de systèmes ternaires contenant des azéotropes binaires; ERVELL R. H. et WELCH L. M. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 1224-1231). — Les auteurs ont étudié en détail cinq systèmes ternaires par la méthode d'analyse par rectification, ils en ont tiré les conclusions suivantes: le chlorure de méthylène est un troisième composant très acceptable pour la séparation de l'acétone de l'azéotrope méthanolacétone. La possibilité d'un azéotrope ternaire ne peut pas être prédite en se basant sur des azéotropes binaires seuls. Des systèmes ternaires contenant deux et même trois azéotropes binaires n'ont pas nécessairement un azéotrope ternaire. Un azéotrope maximum dans un des systèmes binaires du système ternaire amène une courbe des surfaces d'équilibre liquidevapeur du système ternaire. La position de la courbure a été localisée dans les trois systèmes: méthanolchloroforme-acétone, benzène-chloroforme-acétone, éther isopropylique-chloroforme-acétone.

G. BULTEAU.

Application du système chlorure de sodium, nitrite et nitrate de sodium aux salaisons. Étude microscopique et par rayons X; CLARK G. L. et HALL LLOYD A. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1941, 33, 98-102).

Système acide nitrique-acide sulfurique-eau. Nomographe enthalpie-température; MAC GURDY J. L. et MAC KINLEY C. (Ind. Eng. Chem., 1942, 34,

1002-1004). — On se trouve fréquemment en présence de ce système lors des nitrations, et l'établissement d'un nomographe enthalpie-température facilite la réalisation de ces réactions.

H. RICHET.

Étude du système acétate de sodium-soudeeau; Morgen R. A. et Walker R. D. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 1186-1188). — Les auteurs ont déterminé à 0°,5, 10° et 20° C les isothermes du système acétate de sodium-soude-eau par la formation de cristaux d'acétate de sodium et de soude. Dans tous ces isothermes il y a formation d'eutectiques. A 0,5° C le sel CH<sub>3</sub>COONa.3 OH<sub>2</sub> est obtenu comme phase cristalline si la concentration de soude présente est faible; si cette concentration est forte on a la phase cristalline formée de HONa, 3,1 OH2. La composition de l'eutectique est de 4,92 g d'acétate de sodium et 61,5 g de soude pour 100 g d'eau. A 10° C on obtient encore le sel CH3COONa.3 OH2 dans la phase cristalline pour des faibles concentrations en soude. L'eutectique a comme composition: 6,1 % d'acétate de sodium, 33,4 % de soude et 60,5 % d'eau. A ce point les cristaux se transforment en acétate de sodium anhydre jusqu'à ce qu'il y ait un second eutectique ayant comme composition 1,2 % d'acétate de sodium, 48 % de soude, 50,8 % d'eau. L'isotherme de 20° C est exactement semblable à celui de 10° excepté la composition des eutectiques dont les compositions sont: 9,3 % d'acétate de sodium, 31,4 % de soude et 59,3 % d'eau et 1,4 % d'acétate de sodium, 49,5 % de soude et 49,1 % de soude.

G. BULTEAU.

Équilibre vapeur-liquide des systèmes gaz naturel-huiles brutes; Roland C. H. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1945, 37, 930-936). — Étude de mélanges de gaz naturel de League City et d'huile brute.

Courbes d'équilibres à deux composants pour le fractionnement de multicomposants; Tenny F. J., Cicalese M. J. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1945, 37, 956-959).

Nomogramme pour convertir les pourcentages en poids en pourcentages en molécules dans les systèmes binaires; Beuenati R. F. et Harrison J. G. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 934-935).

#### PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Quelques observations sur la photochimie des substances fluorescentes. — I. L'extinction de la fluorescence à l'aide de l'oxyde nitrique et la formation photochimique de nitrooxydes; Weil-Malherbe H. et Weiss J. (J. Chem. Soc., 1944, p. 541-544). — Les auteurs ont étudié le comportement d'un certain nombre d'hydrocarbures polycycliques (benzopyrène, anthracène, benzanthracène-1.2,

naphtacène, rubène...) en solution dans l'hexane, la décaline ou l'éthanol. Il y a disparition de la fluorescence lorsque l'on traite ces solutions par l'oxyde nitrique. Étant donné la grande instabilité des « photonitroxydes » primaires on ne peut recueillir que des traces de produits azotés cristallisés, suffisantes pour montrer la formation de ces nitroxydes.

H. RICHET.

# SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses salines. Chaleurs latentes de vaporisation et autres propriétés par la méthode du courant gazeux; Hunter J. B. et Bliss H. (Ind.

Eng. Chem., 1944, 36, 945-953). — Description de la méthode et du matériel expérimental. Exposé de l'analyse thermodynamique qui permet d'interpréter les résultats. Cette analyse montre que chaleurs de

dilution, énergie partielle moléculaire libre, entropie partielle moléculaire et tension de vapeur aussi bien que chaleurs latentes peuvent ainsi être calculées. Étude à 30° C des solutions aqueuses NO<sub>3</sub>K, Cl<sub>2</sub>Ca, SCNK. L'ensemble des propriétés a été déterminé pour SCNK; pour NO<sub>3</sub>K et Cl<sub>2</sub>Ca; on s'est limité aux chaleurs latentes et chaleurs de dilution. L'emploi de la méthode et l'appareillage ne sont pas limités aux solutions aqueuses.

Viscosité et tension de vapeur correspondantes de liquides; Othmer D. F. et Conwell J. W. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1945, 37, 1112-1115). — Il est possible d'obtenir les courbes de viscosité, tension de vapeur et température sur des papiers à échelles convenables. Formule thermodynamique, relation des différentes corrélations.

La valeur analytique du changement de volume d'une substance minérale pendant la dissolution; Spitzer L. (Ann. Chim. app., 1940, 30, 488-489). — La variation de volume qui se produit pendant la dissolution d'une substance minérale dans OH<sub>2</sub> est caractéristique pour chaque composé et peut comme le montrent les résultats obtenus avec SO<sub>4</sub>Cu, SO<sub>4</sub>Cu.OH<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>Cu.5 OH<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> et CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. 10 OH<sub>2</sub>, servir surtout à l'étude des problèmes de la détermination de l'eau de cristallisation. M. MARQUIS.

Solubilités gaz-liquide et pressions en présence d'air. Systèmes eau-acétone et acétone-huiles minérales; Othmer D. F., Kollman R. C. et White R. E. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 963-966). — Description d'un appareil pour la détermination des solubilités gaz-liquide et des pressions correspondantes pour des systèmes comportant de l'air ou un autre gaz transporteur. A. DESJOBERT.

Viscosité des solutions d'aluminates carbonatées; Hall J. M. et Green S. J. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1945, 37, 977-980). — Mesures viscosimétriques de solutions rencontrées dans le procédé alcalin de fabrication d'alumine. Ce sont des solutions aqueuses de carbonate de sodium, aluminate de sodium, soude caustique et impuretés. La viscosité augmente avec le rapport de la soude au gaz carbonique.

HAUMONT.

Densité des solutions de sulfate d'aluminium; SILVA J. W. et CHENEVEY J. E. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1945, 37, 1016-1018). — Densité des solutions de 15° à 105° et à des concentrations de 0°/<sub>0</sub> à saturation. Les densités des solutions au-dessus de 45° ou

à des concentrations supérieures à 26 % ne peuvent être prévues.

Distillation azéotropique; EWELL R. H., HARRISSON J. M. et BERG L. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 871-875). — Les liquides peuvent être divisés en 5 classes suivant leurs tendances à lier leurs molécules par l'H. D'après cette classification un résumé systématique des écarts d'avec la loi de Raoult peut être établi et la tendance à former des azéotropes peut être prévue. Il sera précieux dans le choix d'un entraîneur pour effectuer une séparation par distillation azéotropique.

A. DESJOBERT.

Équilibre vapeur-liquide des mélanges binaires d'hydrocarbures à points d'ébullition voisins; Richards A. R. et Hargreaves E. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 805-808). — Cette étude a été faite pour les mélanges binaires bouillant aux environs de 80°. On a d'abord l'azéotrope benzène-diméthyl-2.4-pentane qui contient 54,5 mol % de benzène et qui bout à 75°,2, puis l'azéotrope benzène-cyclohexane (51,5 mol % de benzène) qui passe à 77°,4. Il est difficile de préciser la composition du système cyclohexane-méthylcyclohexane, les indices de réfractions étant trop voisins.

Équilibres ternaires de liquides déduits des données binaires liquide-vapeur; Treybal R. E. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 875-881). — Application de la méthode graphique proposée par Hildebrand J. H. (New-York, Reinhold Pub. Corp. 2° éd., 1936, p. 184) à un certain nombre de systèmes, utilisant les donnés de l'équilibre liquide-vapeur à pression constante et à température constante, et les mesures azéotropiques. Aucune donnée sur le système ternaire n'est nécessaire pour son application.

A. DESJOBERT.

Équations de répartition; CAMPBELL J. A. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 1158-1160). — Application de l'équation de Freundlich pour connaître la répartition du produit dissous entre deux phases: gazliquide, liquide-liquide, gaz-solide, liquide-solide. Les solvants employés étaient: OH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CS<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, xylène, etc.

R. MARTON.

Solubilités du système ternaire aniline-toluèneeau; Smith J. C. et Dreseel R. F. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 601-602). — Ces mesures ont été réalisées à 25° C par analyse de la couche organique et de la couche aqueuse. Les auteurs donnent le diagramme triangulaire relatif aux solubilités. H. RICHET.

# ÉLECTROCHIMIE

Étude conductométrique des acides RO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>; Duckert R., Kohler P. et Wenger P. (*Helv. Chim. Acia*, 1943, **26**, 1966-1172). — Les mélanges d'hydroxyde d'aluminium et d'acides lactique et pyruvique subissent une rétrogradation de conductibilité marquée qui augmente avec le temps; cette rétrogradation est plus accentuée aux faibles concentrations en acide organique qu'aux fortes concentrations (tableau et courbes). Ces phénomènes ne sauraient être attribués à la formation de sels ni d'oxysels; ils peuvent

s'expliquer par la formation de complexes auxquels les auteurs attribuent la structure monocyclique à noyau pentatomique:

Contrairement à ce qui se passe pour l'acide borique, les diminutions de la dissociation des corps formés ne permettent pas d'envisager une méthode de dosage.

(Français.) R. MARQUIS.

Le potentiel de l'électrode d'ions ytterbiqueytterbeux; Laitinen H. A. (J. Amer. Chem. Soc.,
1942, 64, 1133-1135). — On a étudié la dissolution
anodique d'ytterbium à partir d'une goutte d'amalgame et comparé avec la réduction d'ytterbium trivalent sur une surface de mercure. Le potentiel d'électrode d'ions ytterbique-ytterbeux oscille entre — 1,05
et — 1,169 volts. Le potentiel de demi-onde obtenu
avec l'amalgame d'ytterbium tombant par gouttes
dans une solution d'un sel ytterbique est — 1.15 volts.

Nombres de transport des halogénures de zinc; EGAN D. M. et PARTINGTON S. R. (J. Chem. Soc., 1945, p. 191-197). — Les auteurs ont mesuré les nombres de transport du chlorure, du bromure et de l'iodure de zinc pour les concentrations suivantes: Cl<sub>2</sub>Zn 0,01 à 0,33 mol %, Br<sub>2</sub>Zn 0,01 à 0,33 mol % et I<sub>2</sub>Zn 0,01 à 0,21 mol %. La méthode employée était celle de Hittorf. On en conclut que dans le cas de Cl<sub>2</sub>Zn il n'y a pas formation d'ion complexe, mais qu'au contraire ce phénomène se produit faiblement pour Br<sub>2</sub>Zn (au<sup>1</sup>dessus de la concentration 0,25 m) et très fortement pour I<sub>2</sub>Zn, il y aurait formation de l'ion I<sub>3</sub>Zn.

Réduction d'iodate et de bromate en milieu acide à l'aide de l'électrode à goutte de mercure; Orlemann E. F. et Kolthoff J. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1044-1052). — Des courbes courant/voltage ont été obtenues pour les iodates et bromates dans des solutions acides tamponnés ou non pour diverses valeurs de pH. Les relations entre le potentiel de demi-onde et le pH ont été établies. Le mécanisme de ces réductions irréversibles a été développé.

Potentiels de diffusion et mobilités des ions multivalents : ferrycianure et ferrocyanure de potassium; Prideaux E. B. R. (J. Chem. Soc., 1944, p. 606-611). — Les déterminations ont été exécutées par différentes méthodes qui donnent des résultats concordants. Les mobilités équivalentes de :

1/4[Fe(CN)6]4- et 1/3[Fe(CN)6]3-

sont dans le rapport 1,11/1. Les nombres de transport sont égaux pour la concentration 0,1 n. Les phéno-

mènes observés peuvent s'expliquer par la formation d'un ion intermédiaire [KFe(CN)<sub>6</sub>]---. H. RICHET

Indicateurs d'oxydo-réduction obtenus par substitution dans le complexe fer-phénanthro-line-1.10-. Détermination du potentiel comme fonction de la concentration en acide; SMITH G. F. et RICHTER F. P. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1944, 10, 580-581). — Les auteurs étudient les complexes phénanthroliques dans lesquels les hydrogènes en 5.6 sont remplacés par des radicaux méthyle, nitro, chloro ou bromo ou à la fois par les radicaux méthyle et nitro. Ils donnent comme application la détermination des potentiels d'oxydation des systèmes ferreux-ferrique et bichromate-chromique.

H. RICHET.

Recherches sur l'électrolyse avec courant ondulé. II. Particularités observées dans la production d'ozone par électrolyse; Briner E. et Yalda A. (Helv. Chim. Acta, 1943, 26, 1162-1166). — En augmentant l'intensité d'un courant alternatif superposé au courant continu, on constate que le rendement de la production électrolytique de l'ozone passe par un maximum pour s'annuler ensuite si l'intensité alternative est suffisamment élevée. Comme pour les observations semblables faites précédemment dans le cas d'une réduction cathodique, avec courant ondulé, on a rattaché ces constatations à des inversions de polarité dont les durées ont été évaluées.

(Français.) R. MARQUIS.

Études sur la chimie et la structure des précipités et dépôts anodiques. I. Sur le comportement anodique du zinc en bain de lessive de soude; Huber K. (Helv. Chim. Acta, 1943, 26, 1037-1054). — Les anodes de Zn en bain de HONa peuvent d'après les conditions du courant, prendre un état actif ou un état passif. Sur une anode active il se forme un précipité d'hydroxyde \gamma avec un peu de OZn. Sur l'anode passive se forme un dépôt foncé d'oxyde ayant une structure particulière; quelquefois se forme aussi une faible quantité d'hydroxyde amorphe. Dans le polissage anodique du zinc, qui a lieu dans des conditions intermédiaires entre les états actif et passif, le rôle important paraît être joué par une très mince couche oxydée.

(Allemand.) R. MARQUIS.

#### MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Production d'aluminium et de magnésium durant la guerre; Klagsbrunn H. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 608-617). — Vue d'ensemble de la production américaine pour 1943 et 1944 avec confrontation avec la production entre 1926 et 1941.

H. RICHET.

Produits pour le lavage mécanique des surfaces; Hughes R.C. et Bernstein R. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 170-175). — Les auteurs ont étudié 36 détergents alcalins au point de vue de leur préparation, de leur composition et de leurs propriétés.

, H. RICHET.

Critique des articles de Evans et Thornhill sur la corrosion (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 703705 et 706-708); Vernon W. H. J. et Wæmwell F. (*Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 709). — Les auteurs confirment les résultats de Evans et de Thornill.

H. RICHET.

Études de la corrosion et de la stabilité des alliages; Bellinger F., Friedman H. B. et Bauer U. H. (Ind. Etg. Chem., 1946, 38, 310-320). — Article consacré aux propriétés corrosives de l'eau oxygénée à très forte concentration et du permanganate, intéressant pour les engins de guerre. G. BULTEAU.

Réactions de corrosion au laboratoire; Burns R. M. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1945, 17, 299-302).

— L'auteur expose les différentes méthodes employées, dans l'étude de la corrosion, il décrit les procédés de

mesure, d'échantillonnage, et il examine les réactions étudiées.

H. RICHET.

Corrosion galvanique du couple acier-nickel. Influence de l'addition à l'eau de chromate et de chaux; Copson H. R. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 721-723). — Quand le rapport des surfaces nickel/acier est de 3 à 1 il y a une corrosion assez rapide que l'on peut pratiquement annuler en traitant l'eau par 300 parties pour 1 million de chromate de sodium. La chaux est un inhibiteur beaucoup moins satisfaisant.

Corrosion des métaux par les acides organiques en solution dans les solvants hydrocarbures; Prutton C. F., Frey D. R. et Dlouhy O. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 90-100). — Cette corrosion des métaux, en particulier du plomb et du cadmium n'est effective que si à côté de l'acide gras il y a de l'oxygène ou des peroxydes. La corrosion est plus fonction de la diffusion de l'oxygène dans la surface métallique et du taux d'oxydation du métal que de la force ou de la concentration de l'acide. Aux hautes températures la corrosion est surtout causée par les peroxydes organiques.

Corrosion du plomb par les agents oxydants et l'acide laurique dans les solvants hydrocarbonés; PRUTTON C. F., TURNBULL D. et FREY D. R. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1945, 37, 917-924). — Des agents oxydants organiques autres que les peroxydes ou l'oxygène peuvent causer la corrosion du plomb en milieu hydrocarboné contenant des acides organiques, c'est-à-dire des composés nitreux, quinones et diacétyl. La corrosion du plomb par les peroxydes acylés est indépendante de la concentration d'acide (inférieure à 10-3 mol par l) et dépend uniquement de la concentration du peroxyde. Par les hydroperoxydes, la corrosion est indépendante de la concentration acide quand le rapport de la concentration d'acide à celle des hydroperoxydes est supérieur à 1. Lorsque le rapport est plus faible, la vitesse de corrosion dépend des deux facteurs. Les peroxydes dihydroxydialcoyle et les peracides ont des réactivités corrosives plus grandes que les hydroperoxydes. Les composés nitrés, quinones et diacétyl causent rapidement la corrosion du plomb dans le benzène et l'huile blanche. Dans le benzène à 70° C les quinones et l'acide laurique causent une corrosion proportionnelle à leur concentration, le laurate de plomb a un effet catalytique certain sur la vitesse de la réaction. Pour les hydroperoxydes et l'oxygène il est probable que (HO)2Pb ou OPb est un stade intermédiaire, qui n'existe pas dans le cas des peroxydes dihydroxydialcoyle, des peroxydes acylés et des agents oxydants non peroxydés. Les réactivités de ces différents agents ont été comparées pour une concentration acide constante. Les agents oxydants inactifs dans le benzène à 70° sont actifs dans l'huile blanche à 100°; ceux qui sont relativement actifs dans le benzène à 70° le sont moins dans l'huile blanche à 100° par suite de la plus grande. viscosité Il est nécessaire de considérer également la stabilité des agents oxydants à la température choisie, et les réactions chimiques qui peuvent amener la formation d'agents oxydants non peroxydés, très stables donc/très corrosifs. Les pellicules de savon de plomb qui se déposent à basse température sur le plomb ont un effet protecteur d'autant plus grand que la pellicule est formée plus lentement.

HAUMONT.

Contrôle de la corrosion au moyen du seuil de traitement. Facteurs influençant la formation de films protecteurs sur les aciers au contact d'eau traitée par des phosphates hyalins; HATCH G. B. et RICE O. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 752-759).

— Ces facteurs sont la rapidité du courant de la concentration des inhibiteurs de réaction, la température et des effets de couple.

H. RICHET.

Corrosion des alliages de fer; DAY M. J. et SMITH G. V. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 1098-1103). — Principe des mesures: maintenir un échantillon à température constante dans un four électrique approprié et le peser à intervalles convenables sans le sortir du four. Réalisation au moven d'un appareil approprié, permettant de connaître les augmentations de poids par oxydation par l'air d'un grand nombre d'échantillons pris simultanément. Résultats obtenus pour des essais de 1000 heures sur 36 alliages de fer à des températures comprises entre 1100° et 1700° F. Les résultats montrent principalement que les essais de petite durée sont insuffisants et que les éléments ajoutés au fer n'ont pas en général un effet additif. Parmi les éléments étudiés, Cr contribue le plus à la résistance à la corrosion, lorsqu'il est en quantité suffisante. Pour de petites quantités, Si est le plus efficace. A. DESJOBERT.

Protection des petites conduites d'eau de la corrosion. Discussion de cet exposé par Shuldener H. L.; STERICKER W. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 716-721). — On peut facilement augmenter l'usage des tuyauteries de laboratoire en additionnant l'eau de faibles quantités de silicates de sodium. Les tuyaux de plomb et de laiton sont protégés. Shuldener H. L. confirme l'activité des silicates. H. RICHET.

Peintures protectrices. Mécanisme de corrosion accélérée sous les revêtements appliqués à l'acier; Young G. H., Seagren G. W. et Zehner J. G. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 461-464). — Les revêtements de l'acier sont en général à base de métaux lourds. L'intensité de l'attaque est proportionnelle à la concentration du dissolvant et inversement proportionnel à la surface de l'acier soumise à l'essai. Les auteurs étudient l'influence des dépôts de cuivre sur la corrosion ainsi que la conductivité des revêtements. On a une corrosion rapide en opérant avec une solution aqueuse d'un sel de cuivre.

H. RICHET.

Emploi du nitrite de sodium comme inhibiteur de corrosion pour l'eau; Wachter A. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 749-751). — Le nitrite de sodium est un bon inhibiteur de corrosion pour l'acier immergé dans l'eau contenant du chlorure de sodium. Il peut être employé aussi pour protéger d'autres métaux ferreux ou non ferreux comme les laitons, les alliages d'aluminium.

H. RICHET.

Protection contre la corrosion par dépôt con-

trôlé de carbonate de calcium; Powell S. T., BA-CON H. E. et LILL J. R. (Ind. and Eng. Chem. Ind. Ed., 1945, 37, 842-846). — La protection contre la corrosion par circulation d'eau froide a pris une grande importance pendant la guerre par suite du manque de métaux et d'alliages résistants et de la fabrication intensive. Le procédé par dépôt contrôlé de carbonate de calcium est satisfaisant mais exige un contrôle sévère. L'étude du procédé montre que le succès du traitement dépend de nombreux facteurs jusqu'ici peu connus. Si l'augmentation de la température entraîne la diminution du pH de l'eau proportionnellement au pH de saturation du carbonate de calcium, un dépôt d'épaisseur uniforme est déposé à toute température. Description du procédé de contrôle. HAUMONT.

Emploi du chromate comme inhibiteur de corrosion dans les systèmes bimétalliques. Technique pratique; Darrin M. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 741-749). — L'auteur examine l'influence de la température, de l'aération, du pH, de la présence de silicate et de chromate sur la corrosion d'un produit bimétallique plongé dans l'eau. Le chromate est un bon inhibiteur. L'auteur passe ensuite aux applications pratiques.

H. RICHET.

Application de couches métalliques à l'aide d'un échange d'anions; Sussman S., Nachad F. C. et Wood W. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 618-624). — La méthode utilise le fait que beaucoup de métaux peuvent former des ions complexes et est basée sur l'échange que l'on peut réaliser alors. Les auteurs étudient l'application du chrome, de l'or, du fer, du molybdène, du palladium, du platine et du vanadium.

Inhibiteurs de corrosion de l'aluminium; Eldredge G. G. et Mears R. B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1945, 37, 736-741). — Les auteurs rappellent les nombreux composés utilisés pour cette inhibition (α-phénylacridine, ... thiourée, ... alcaloïdes, ... amines, dérivés de la pyridine) et dont le choix dépend de la qualité de l'acide présent. En présence d'acide sulfurique on ne connaît pas de bon inhibiteur.

H. RICHET.

Emploi des sels de zinc, de manganèse et de chrome comme inhibiteurs de corrosion; Thornhill R. S. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 706-708). — L'auteur expose les résultats obtenus lorsque l'on abandonne durant 60 jours un acier dans de l'eau contenant du sulfate de zinc, du sulfate de manganèse ou de l'alun de chrome. Pour certaines concentrations les sels de zinc et de chrome favorisent la corrosion.

H. RICHET.

Inhibiteurs de corrosion. Emploi d'inhibiteurs solubles. Principes fondamentaux. Critique de cet exposé; Evans U. R. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 703-706). — On a remarqué que le plomb résiste assez bien à l'acide sulfurique, l'argent à l'acide chlorhydrique et le magnésium à l'acide fluorhydrique. Cette résistance est en relation avec la faible solubilité du sulfate de plomb, du chlorure d'argent et du fluorure de magnésium. La corrosion peut s'expliquer par un mécanisme électrochimique mais celui-ci ne convient pas toujours. Les inhibiteurs peuvent se classer en inhibiteurs anodiques (HONa, -CO<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, SiO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>Na<sub>3</sub>...) et en inhibiteurs cathodiques (sels de zinc, bicarbonate de calcium).

H. RICHET.

Le revêtement par immersion. Un appareil destiné à faire des enduits uniformes par la méthode à immersion; PAYNE H. F. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1943, **15**, 48-56).

#### PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOÏDES

Réactions entre couches monomoléculaires; RIDEAL E. K. (J. Chem. Soc., 1945, p. 423-428). — L'auteur reprend un certain nombre de travaux effectués sur les réactions entre couches monomoléculaires : en particulier dans l'hydrolyse des couches d'esters d'acides gras; il étudie l'influence de l'orientation des molécules et celle de l'addition de composés tels que les saponines, et du cholestérol. H. RICHET.

Propriétés des surfaces fraîchement formées. V. Équation vitesse-temps pour l'adsorption par les surfaces dynamiques; Addison C. C. (J. Chem. Soc., 1945, p. 354-359). — En se basant sur les tensions de surface dynamiques des solutions aqueuses des alcools normaux, on montre que la vitesse d'adsorption et l'âge de la surface sont reliés par l'équation  $v=a^n l e^{-akt}$ , n et k étant des fonctions de la longueur de la chaîne de l'alcool considéré, mais indépendantes de la concentration. H. RICHET.

Comparaison des adsorptions isothermiques de l'eau et de l'oxyde de deutérium sur des solides poreux; Broad D. N. et Foster A. G. (J. Chem. Soc.,

1945, p. 372-375). — Ces adsorptions ont été réalisées à 25° sur les gels de silice et d'oxyde ferrique ainsi que sur le charbon de bois. On constate que pour chaque adsorbant les courbes volume-pression relatives sont confondues. Ces résultats sont d'accord avec la théorie capillaire de la condensation.

H. RICHET.

Recherches sur l'absorption des gaz nitreux par le gel de silice et par les hydroxydes de calcium et de glucinium; Briner E. et Löwy E. (Helv. Chim. Acta, 1943, 26, 1054-1064). — A l'aide de méthodes semblables à celles qui ont été utilisées dans l'étude du gel de silice (Helv. Chim. Acta, 1941, 24, 421), on a déterminé les caractéristiques de l'absorption des gaz nitreux par un gel d'alumine industriel. On a reconnu que le gel d'alumine pouvait être utilisé, avec moins d'efficacité que le gel de silice, comme agent de récupération des gaz nitreux dans des mélanges relativement très dilués en oxyde d'azote (gaz nitreux formés dans le procédé à l'arc, par exemple). La rétention des gaz nitreux se faisant à la fois par adsorption et par absorption chimique,

on a intérêt, pour favoriser la première, qui comporte une certaine réversibilité, à opérer à basse température. Lors de l'adsorption et en rapport avec celle-ci, le gel d'alumine contribue, selon un mécanisme proposé et décrit à propos de l'absorption par le gel de silice, à accélérer notablement la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote, ce qui constitue un facteur favorable à la récupération des gaz nitreux. L'hydroxyde de glucinium a pu être préparé sous une forme, en partie colloïdale, donnant lieu à une rétention faible mais très nette des gaz nitreux par adsorption réversible. L'hydroxyde de calcium a donné des résultats négatifs. (Français.) R. MARQUIS.

Méthodes de mesure de la surface active des adsorbants par adsorption des gaz; Emmett P. H. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 639-644). — On peut soit déterminer les isothermes d'adsorption des gaz aux environs de leur point d'ébullition, soit combiner l'adsorption physique monomoléculaire et la condensation capillaire. L'auteur fait une étude critique de ces procédés et indique comme préférable la première méthode en utilisant l'azote comme gaz à adsorber. H. RICHET.

Adsorption des vapeurs de solvant sur du charbon activé commercial; Sawyer F. G. et Othmer D. F. (Ind. Eng. Chem., 1944, 36, 894-900). — Les conditions de pression, température et concentration des équilibres d'adsorption ont été déterminées pour les solvants organiques suivants: acétone, méthyl-éthyl-cétone, méthyl-isobutyl-cétone, méthanol, sulfure de carbone et éther éthylique. Description d'un appareil permettant des mesures rapides. Le poids de vapeur adsorbée est mesuré en observant au microscope l'élongation d'un ressort sensible en Gl-Cu supportant l'adsorbant.

A. DESJOBERT.

L'adsorption des vapeurs condensables par des solides poreux. II. Validité de la loi de Gurwitsch; Broad D. N. et Foster A. G. (J. Chem. Soc., 1945, p. 366-371). — Les mesures ont été exécutées sur le silica-gel à 25° sur les composés suivants: acide acétique, acétone, disopropyle, dioxane, n-hexane, morpholine, n-octane, toluène et triéthylamine. Les quantités adsorbées à la saturation décroissent au fur et à mesure que le diamètre de la molécule adsorbée augmente. Ainsi la loi de Gurwitsch est un cas spécial d'une loi plus générale.

H. RICHET.

Propriétés des surfaces récemment formées.

— III. Mécanisme de l'adsorption, avec étude particulière du système eau-alcool octylique secondaire; Addison C. C. (J. Chem. Soc., 1944, p. 477-480). — L'auteur a mesuré les tensions superficielles dynamiques des solutions aqueuses d'alcool octylique à l'aide de la méthode à jet. La vitesse avec laquelle les molécules adsorbées migrent vers la surface est fonction de l'énergie libre de la surface. Les mesures ont été faites à 20° mais à concentrations variables (0,01 à 0,03) et avec des temps d'usage variables de la surface (0,03 à 0,1 sec.).

H. RICHET.

Produits de support et de base pour le charbon actif: MORGAN J. J. et FINK C. E. (Ind. Eng. Chem.; 1940, 38, 210-228). — Les produits agglomérés aux charbons actifs doivent être divisés en produits de base et en produits de supports. L'anthracite, qui a un taux de carbone très élevé, et la cellulose sont des produits de base typiques. L'amidon et la lignine sont des produits intermédiaires, tandis que le sucre et le charbon de goudron sont des produits de support. La cellulose est tout spécialement un bon produit de base; le charbon activé contenant comme base de la cellulose possède une très haute aetivité, sa densité est généralement basse mais elle peut être augmentée en le briquettant avec un support. La cellulose peut être carbonisée en présence de vapeur, de sorte que la carbonisation et l'activation peuvent être menées de pair. Un support pour le charbon activé doit être liquéfiable et doit devenir très fluide à la carbonisation, il doit avoir une petite molécule et une température de carbonisation haute. Les produits de bases utilisés pour un bon charbon actif doivent devenir plastifiables après la carbonisation, avoir une molécule assez grosse, de structure rigide ou orientée et avoir dans la chaîne moléculaire des cycles contenant de G. BULTEAU. l'oxygène.

Charbon de bois de coque de noix de coco. Influence sur l'actívité de celui-ci, de la concentration en chlorure de zinc et en acide chlorhydrique; Liu-Sheng Ts'ai et Chuang K. Y. (Ind. Eng. Chem., 1942, 34, 812-813). — Dans les deux cas l'activité augmente avec la concentration. Dans le cas du chlorure de zinc cette activité présente un maximum. Ces phénomènes confirment les résultats de la théorie de l'activation dans laquelle on suppose qu'il se forme des ions complexes. H. RICHET.

Nature du charbon actif; Hassler J. W. et Mac Minn W. F. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 645-649). — Le charbon est activé par oxydation douce à 800°-950° C ou par l'air à températures plus basses. Les auteurs étudient la façon dont agit l'activation vis-àvis des colorants, de l'iode, du tétrachlorure de carbone et l'influence sur l'activité de la finesse du broyage.

H. RICHET.

Sur la rétention de l'ion SO<sub>4</sub> dans les sols; BARBIER G. et CHABANNES J. (C. R., 1944, 218, 519-521). — L'ion SO<sub>4</sub> présente des propriétés intermédiaires entre celles des anions fortement absorbés par le sol, comme PO<sub>4</sub>, et celles des anions pratiquement non retenus par le pouvoir absorbant, comme Cl. Les terres renferment à l'état adsorbé une réserve de sulfates, qui s'entretient ou s'épuise progressivement par voie d'équilibres, selon que le sol reçoit ou non des engrais sulfatés ou des fumures organiques libérant des sulfates.

M. MARQUIS.

Mesure de l'adsorption sur silica-gel; Taylor R. K. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 649-652). — Les mesures d'adsorption ont été faites à la fois par la méthode dynamique et par la méthode statique entre 40° et 232° C avec de 1 à 30 % d'eau. L'auteur décrit l'appareillage et la méthode employés. Il donne les isostères humidité relative-température.

H. RICHET.

Recherches de flottage avec l'oxy-8-quinoléine comme collecteur. V. Recherches de flottage sur des composés oxydés en présence de sels métalliques; Erlenmeyer H., Kam H. et Theilheimer W. (Helv. Chim. Acta, 1943, 26, 1129-1131). — Recherches avec hydroxyde de Fe-III, oxyde de Fe-III, hydroxyde de Cr-III, oxyde de Cr-III, hématite de Diwik Siwas Vilayeti (Turquie), chromite de Basöven (Turquie) en présence de sels variés. Pas de conclusions nettes. (Allemand.) R. MARQUIS.

Processus du délitement des agglomérats terreux dans l'eau; Hénin St. (C. R., 1943, 217, 509-511). — L'auteur a montré que le délitement des particules de terre par l'eau était causé par 2 processus pouvant jouer séparément ou simultanément. L'un d'eux est la dispersion des colloïdes; l'autre est l'éclatement des particules de terre provoqué par la compression de l'air inclus, consécutive à la pénétration de l'eau par capillarité. Ce deuxième processus a été vérifié, car on voit que si le mouillage de la terre a lieu dans un vide plus ou moins poussé, le délitement des particules de terre est atténué. Deux autres séries d'expériences ont permis de vérifier le bien-fondé de cette hypothèse.

M. MARQUIS.

Études microscopiques des lyogels. Ultraillumination par lumière incidente; Hauser E.
A. et Le Beau D. S. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 786789). — Les auteurs décrivent une nouvelle technique
pour l'examen microscopique des lyogels, en particulier des caoutchoucs naturels et synthétiques. Les
microphotographies permettent d'avoir des renseignements intéressants sur la morphologie de ces
produits. — Préparation d'échantillons par ultraillumination par lumière incidente; Ibd. 1946,
38, 335-338). — Les auteurs décrivent en détail une
technique permettant de préparer des échantillons
pour des études microscopiques avec ultraillumination par lumière incidente.

G. BULTEAU.

Évaluation des dispersions par une nouvelle méthode rhéologique; Daniel F. K. et Goldman P. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1945, 18, 26-31). — Une nouvelle technique pour l'étude rapide des dispersions et agents dispersants est donnée par les auteurs. L'essai utilisé consiste à mélanger une poudre sèche avec la solution dispersante; on mesure ensuite la quantité de liquide nécessaire pour produire deux consistances caractéristiques et reproductibles et on observe le phénomène rhéologique de mélange.

G. BULTEAU.

Sur la viscosité des émulsions concentrées; NASINI A. G. et Rossi C. (Ann. Chim. app., 1940, 30, 325-336). — Ces auteurs ont déterminé les coefficients de viscosité de quelques émulsions bitumineuses en fonction du gradient de vitesse à l'aide d'un appareil du type Couette. Ils ont mis en évidence les relations qui existent entre les variations de viscosité et la structure de la couche lyophile qui entoure les particules dispersées. L'équation  $\frac{d}{d\Omega}\Omega^2=K$  où  $\pi$  est le

coefficient de frottement moyen entre les 2 cylindres et Ω le nombre de tours à la minute du cylindre externe permet d'obtenir\_le facteur K qui est lié à la structure et à la déformabilité des champs de forcè autour des particules. Ces auteurs donnent des méthodes simples pour la mesure de K et mettent en évidence la relation qui existe entre ce facteur et la stabilité de l'émulsion.

M. MARQUIS.

La dispersion du mercure; Intonti R. et Giacometri T. (Ann. Chim. app., 1940, 30, 412-425). — Les auteurs étudient le passage du mercure de l'état liquide à un état de fine division et en particulier les réactions qui ont lieu lorsqu'on emploie pour cela des réactifs à base de chromate de K, de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> et de ClNa. Étude de quelques applications pratiques du mercure dispersé.

M. MARQUIS.

Action des chlorures alcalino-terreux sur les émulsions stabilisées par l'oléate de sodium; ADAMS A. H. et MARTIN A. R. (J. Chem. Soc., 1941, p. 352). — Les auteurs ont brisé l'émulsion de benzène standard de Martin et Hermann (Trans., Faraday, Soc., 1941, 37, 30) avec des quantités de chlorures alcalino-terreux équivalentes à la quantité d'oléate de sodium présente dans l'émulsion de la manière décrite par ces auteurs et ont analysé l'huile jaunâtre obtenue après évaporation du C6H6 séparé ainsi que la suspension dans la phase aqueuse. Les résultats obtenus montrent que la phase huileuse renferme la plus grande partie du produit de la réaction dans lequel le rapport de l'acide oléique au métal est plus grand que celui correspondant à un oléate normal. En outre l'excès du métal par rapport à l'acide oléique suit le même ordre que les pouvoirs coagulants des sels : Ba>Sr>Ca. Ces résultats viennent à l'appui des conclusions de Martin et Hermann.

M. MARQUIS.

Détermination des surfaces spécifiques par des mesures de perméabilité; Keyes W. F. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 33-34). — L'auteur a étudié l'effet de la variation de la porosité sur la perméabilité à l'air des poudres et donne la relation entre la perméabilité, la surface spécifique et la porosité, qui peut être représentée par l'équation de Kozeny, modifiée:

$$K = \frac{g (1 + a)}{5 \eta S_0^2} \times \frac{\left(\varepsilon - \frac{a}{1 + a}\right)^s}{(1 - \varepsilon)^s}$$

Pour certains produits pulvérisés tels que la pierre à chaux broyée, le quartz et le ciment Portland,  $\frac{a}{1+a}$  est voisin de 0,11. G. BULTEAU.

Gels silice-alumine. Surface spécifique et taille des particules; Elkin P. B., Shull C. G. et Roess L. C. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 327-331). — Les auteurs ont étudié 3 séries de gels de différentes concentrations obtenus: 1º Par précipitation successive; 2º par malaxage des sels humides; 3º par imprégnation du silica-gel partiellement sec. L'étude a porté sur l'adsorption vis-à-vis de l'azote, et sur la diffraction X. La diffraction X ne permet pas de

détecter l'alumine dans des gels contenant moins de 25 % en poids d'alumine.

Stabilité colloïdale des asphaltes; WINTER KORN H. F. et ECKERT G. W. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1285-1289).

Fractionnement des systèmes colloïdaux par centrifugation; Fancher G. et Oliphant S. C. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, 14, 552-554). — Il est possible de séparer par centrifugation des particules colloïdales variant en dimension de 1 micron de diamètre à la grosseur de larges molécules. Comparée aux autres méthodes de séparation des autres systèmes colloïdaux, la centrifugation offre les avantages d'être rapide et simple. Les auteurs ont développé des équations mathématiques et des graphiques pour le calcul de la dimension des particules colloïdales.

G. BULTEAU.

Stabilisation et épaississement des suspensions aqueuses; Kammermeyer K. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1484-1491). — Les suspensions aqueuses de carbonate de calcium, sulfate de baryum et silice ont été étudiées puis stabilisées avec et sans agitation. Les facteurs influençant la stabilisation ou le volume de sédimentation sont tout d'abord la concentration initiale de la suspension et le genre de stabilisation, fixation ou épaississement. G. BULTEAU.

Action des ultrasons sur les colloïdes; Marinesco N. (Chimie Industrie, 1946, 55, 87-95). — Les ultrasons peuvent disperser plusieurs phases mises en contact alors que ces phases peuvent normalement coexister indéfiniment sans se mélanger. On obtient ainsi des émulsions excessivement fines de mercure dans l'eau; les métaux et les métalloïdes peuvent donner des colloïdes qu'on ne peut obtenir autrement. Les gels et les précipités en cours de formation peuvent être pulvérisés jusqu'à l'état de submicrons. Il en est de même des dépôts métalliques se formant par électrolyse. On a pu ainsi obtenir des colloïdes nouveaux. Étant donné que les ultrasons agissent à basse température on peut éviter les phénomènes d'oxydation inhérents à la mise en œuvre du procédé de Bredig.

Sols de platine de Bredig; MINDEL J. et KING C. V. (J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 2112-2115). — Pt colloïdal a été préparé par la méthode de Bredig dans l'eau, ClH, NO<sub>3</sub>H, et dans le premier cas en faisant varier l'atmosphère gazeuse: air, O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>. La composition et la stabilité des sols varient très peu avec le milieu de dispersion et la nature du gaz. De même, les sols obtenus en phase gazeuse sans que la solution vienne au contact avec les électrodes présentent des propriétés très voisines de celles des sols de Bredig habituels. On tire de ces expériences la conclusion que le platine n'est pas oxydé par O<sub>2</sub> électrolytique, mais par l'eau.

M. HAÏSSINSKY.

L'activité osmotique d'électrolytes colloïdaux; MAC BAIN J. W. et BRADY A. P. (J. amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2072-2077). — Les auteurs ont mesuré les abaissements du point de congélation de solutions du chlorure de N-(lauryl-colamino-formyl-méthyl)pyridinium, C12H23O2CH2CH2NHCOCH2N-C6H5Cl, détergent cathionique. Les coefficients osmotiques g qu'on en déduit, se trouvent en solution très diluée, en dessous de la pente de la courbe de Debye et Hückel, résultat attribué à la présence d'un petit nombre de micelles hautement ionisée. L'addition de ClK ou SO4K2 aux solutions très diluées du laurate de potassium donne des valeurs de g inférieures à celles calculées par additivité, fait dû à l'augmentation du nombre des micelles. Toutes les données sur les coefficients osmotiques des électrolytes colloïdaux peuvent être présentées, par un choix approprié de l'échelle des concentrations, sur 3 courbes, dont l'une est valable pour les composés à chaîne droite, l'autre pour les composés à chaîne ramifiée et la troisième pour les colloïdes polycycliques. Une seule mesure de g permettrait donc d'obtenir la courbe entière pour n'importe quel électrolyte colloïdal

M. HAISSINSKY.

Méthode de mesure des dimensions des particules; Schweyer H. E. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, 14, 622-632). — La méthode de la pipette est la meilleure méthode étudiée pour la détermination des dimensions des particules par les procédés de sédimentation. La méthode de l'hydromètre quand il est bien calibré donne des résultats aussi précis que la méthode de la pipette et peut être utilisée comme procédé rapide de contrôle. Les résultats sont indépendants des dimensions du cylindre de sédimentation.

G. BULTEAU.

Vitesse de sédimentation. Suspensions concentrées floculées de poudres; STEINOUX H. H. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1944, 36, 901-907). — Différents solides sont étudiés à des degrés de finesse et des concentrations différentes.

A. DESJOBERT.

Sur la grosseur des bulles de gaz. I. Issues d'un tube capillaire; Guyer A. et Peterhans E. (Helv. Chim. Acta, 1943, 26, 1099-1107). — Dispositif pour la mesure du diamètre des bulles gazeuses issues d'un tube capillaire. Le diamètre D est proportionnel à la tension superficielle  $\sigma$  du liquide, au diamètre d du capillaire, au logarithme de la viscosité  $\eta$  du liquide mais il est indépendant de la fréquence des bulles. On peut écrire :

$$D = [K_1 \sigma + K_2 \log \eta + A].\sqrt[3]{d}$$

σ étant exprimée en dynes/cm, η en  $10^{-3}$  g/cm-sec, d en mm; on a pu déterminer  $K_1 = 0.012$ ,  $K_2 = 0.07$ , A = 1.90. — II. Issues d'une plaque poreuse; Guyer A. et Peterhans E. (Helv. Chim. Acta, 1943, 26, 1107-1113). — Description du dispositif de mesure. Tableau des résultats.

(Allemand.) R. MARQUIS.

## CHIMIE PHYSIQUE

#### STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Lois de la structure nucléaire déduite des spins nucléaires; Tolansky S. (Nature, 1941, 147, 269).

Dispersion élastique des électrons rapides par le noyau d'azote; CHAMPION F. (Nature, 1941, 148, 727).

Activité  $\beta$  des neutrons; (Nature, 1946, 157, 268).

Réaction deuteron-tritium dans la fluorine; Krisnan R. (*Nature*, 1941, **148**, 407-408).

Les caractéristiques du noyau composé ¿Li et la résonance mixte; San-Tsiang T. (C. R., 1944, 218, 996-998). — Les ondes partielles correspondant aux six niveaux virtuels du noyau composé ¿Li interviennent simultanément dans la diffusion de résonance. Un calcul permet de déterminer les limites des contributions relatives des ondes pour les différents niveaux nucléaires; les courbes théorique et expérimentale de la distribution angulaire de la section efficace montrent une concordance satisfaisante. On constate que la résonance mixte diffère entièrement, au point de vue paramètre, de la résonance des niveaux atomiques, ce qui tient très probablement à un renversement du spin au cours des collisions nucléaires. La résonance mixte pourrait ainsi être un caractère général du noyau atomique; dans l'état nucléaire, le moment orbital ne serait plus, comme dans l'état atomique, une intégrale du mouvement. Y. MENAGER.

\* L'uranium et ses isotopes. Principes généraux de la bombe atomique. Méthodes de séparation; Metal Industr., London, 1945, 67, 201). — Séparation des isotopes de U. Préparation de U métallique pur.

Les radio-éléments dans les systèmes instables; URRY W. (Amer. J. Science, 1942, 240, 426-436).

— Une équation est établie pour les quantités relatives des termes à longue vie des séries de l'uranium 238 antérieurs à l'établissement de l'équilibre radioactif. L'équation est valable pour toutes les conditions initiales possibles; il n'est pas nécessaire d'établir les quantités relatives des éléments au temps origine. L'équation est générale pour toute succession de trois radio-éléments.

C. BÉCUE.

Accélération des particules chargées; (Nature, 1946, 157, 381). — L'auteur indique les perfectionnements récents du bétatron et le principe du synchroton.

C. BÉCUE.

Découverte des éléments 95 et 96 et propriétés chimiques des éléments transuraniens; Broda E. (Nature, 1946, 157, 307-308). — Ces éléments possèdent divers états d'oxydation, plus ils sont lourds plus l'état stable correspond à la valence la plus faible. De nombreux isotopes ont été identifiés.

C. BÉCUE.

\* Distribution angulaire des rayons  $\gamma$  émis dans la réaction <sup>1</sup>H + <sup>7</sup>Li = <sup>8</sup>Gl +  $\gamma$ ; Ageno M., Amaldi E., Bocciarelli D. et Trabacchi G. C. (Ricerca sci., 1941, 219, 139-143). — Étude de la distribution angulaire des rayons  $\gamma$  de 17,5 MV émis par le Li bombardé par des protons. La radiation  $\gamma$  est isotrope. On en déduit que le niveau du <sup>8</sup>Gl qui donne lieu à une telle émission doit être impair.

Origine des rayons cosmiques; MILLIKAN R., NEHER H. et PICKERING W. (*Nature*, 1943, **151**, 663-664).

Détermination de l'âge des minéraux au moyen de la radioactivité du rubidium; Ahrens L. (Nature, 1946, 157, 269). — Cette méthode s'applique surtout aux lépidolites.

Age de la terre et rapport uranium, plomb géochimique; Koczg F. (Nature, 1943, **151**, 24). — L'âge ainsi calculé correspond à l'échelle courte.

C. BÉCUE.

Mode d'action des radiations ionisantes sur les solutions aqueuses; Dole W., Meredith W. et Tweedie M. (Nature, 1943, 151, 280-281). — La formation d'un produit intermédiaire par action des radiations sur l'eau permet d'expliquer les résultats expérimentaux. C. BÉCUE.

Séparation des terres yttriques radioactives dans une colonne d'adsorption (Analyse d'adsorption radiométrique); Lindner R. et Peter O. (Z. Naturforsch., 1946, 1, 67-70). — La méthode dérive de l'analyse chromatographique. La séparation des composés radioactifs est faite sur une colonne de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 40 mm de long et 5,7 mm de diamètre. On donne les facteurs de séparation pour les divers isotopes des terres yttriques, obtenus par bombardement avec des neutrons. La méthode est particulièrement efficace pour la purification de Dy, et sa séparation d'avec Ho, Tb et des dernières terres cériques (Eu, Sm); elle permet la séparation de Yt et Sm, et l'identification de Er et Tm.

M. BASSIÈRE.

#### PROPRIÉTÉS DES SURFACES. ADSORPTION. COLLOIDES

Détermination empirique du nombre Z<sub>A</sub> correspondant au maximum de stabilité des atomes de nombre de masse A; Curie M<sup>me</sup> I. (J. Physique, 1945, (8), 6, 209-217). — Détermination de la

courbe de variation de  $Z_A$  en fonction de A (pour A>25) en utilisant les données fournies par les corps stables et les radioéléments. La courbe obtenue doit permettre de prévoir approximativement l'énergie de

désintégration pour les radioéléments de nombre de masse A impair ou caractérisés par un nombre de masse pair supérieur à 130. Les corps dont le nombre de masse est pair et inférieur à 130 présentent de nombreuses anomalies.

Table internationale des isotopes stables; Aston F. (Nature, 1942, 150, 515). — L'auteur donne la liste des isotopes de l'hélium, du soufre, du nickel, du cobalt, du molybdène et du rhodium. C. BÉCUE.

Dosage spectroscopique de l'enrichissement du chlore en un de ses isotopes par emploi de petites quantités de Cl<sub>2</sub>Hg; Wieland K. (*Actes Soc. helv. des Sci. nat.*, Bâle, 1941, p. 123). — Un enrichissement de 1 % de Cl<sub>2</sub>Hg en <sup>35</sup>Cl a pu être décelé sur 10 γ de ce sel. F. KAYSER.

L'efficacité de la séparation électrolytique des isotopes du chlore; Johnston H. L. et Hutchison D. A. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 469-472). — Le coefficient de séparation électrolytique de ClNa avec une anode de Pt est trouvé égal à 1,0060 entre 250 et 40°C; il est indépendant de la température et de la densité de courant. La composition isotopique est déterminée par flottage d'un cristal de ClNa.

M. BASSIÈRE.

Adsorption et échange des isotopes de l'azote sur des catalyseurs à l'osmium métallique; Guyer W. R. F., Joris G. G. et Taylor H. S. (*J. Chem. Physics*, 1941, **9**, 287-294). — Étude de l'adsorption de  $H_2$  et  $N_2$  sur Os entre  $80^{\circ}$  et  $537^{\circ}$  K. Étude de l'échange isotopique  $N_2^{28} + N_2^{30} = 2 N_2^{20}$  sur le même catalyseur. La réaction est très rapide à  $573^{\circ}$  K; elle n'est pas de second ordre, elle est inhibée par  $3\% H_2$ ; énergie d'activation 21,8 cal. Le même catalyseur décompose  $NH_3$  en ses constituants.

M. BASSIÈRE.

Les différences dans les pressions de vapeur, les chaleurs de vaporisation et les points triples de l'azote (14) et de l'azote (15) et de l'ammoniac et du trideutéroammoniac; Kirshenbaum I. et Urey H. C. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 706-717). — Les mesures portent sur l'azote naturel et sur un échantillon contenant 34,6 % de <sup>15</sup>N, d'une part, et sur NH<sub>3</sub> naturel et ND<sub>3</sub> à 98 % d'autre part. Les facteurs de séparation isotopiques par distillation fractionnée sont calculés à partir des précédents résultats: pour <sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N on trouve 1,005; pour NH<sub>3</sub>, ND<sub>3</sub>, environ 1,06. La grande difficulté de ces sépa-

rations est la basse température à laquelle elles devraient être faites.

M. BASSIÈRE.

Efficacité de la séparation électrolytique des isotopes du lithium; Johnston H. L. et Hutchison C. A. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 869-877). — Le coefficient de séparation électrolytique des isotopes de Li est trouvé égal à 1,055, indépendant de la température, de la fraction électrolysée et de la réaction inverse à la cathode; il est le même en solution aqueuse ou alcoolique. L'analyse est faite par une méthode densimétrique, sur des échantillons dont la densité est reproductible à la cinquième décimale. Cette séparation est très supérieure à celle par équilibre d'échange. Deux explications sont en accord avec les résultats: celle de Bell (mécanique quantique) (1,12) et un mécanisme de couche de diffusion (1,08).

M. BASSIÈRE.

L'effet isotopique dans le spectre de Nd I; Klinkenberg P. F. A. (*Physica*, 1945, 11, 327-338). — Un certain nombre de raies faibles de Nd I sont étudiées avec un spectrographe à haute résolution. Leur complexité est interprétée comme un effet isotopique. Alors que les intervalles de fréquence de <sup>142</sup>Nd, <sup>144</sup>Nd, <sup>146</sup>Nd, <sup>148</sup>Nd sont égaux, celui de <sup>148</sup>Nd et <sup>150</sup>Nd est 1,7 fois plus grand. Une anomalie similaire est observée dans le spectre de Sm.

M. BASSIÈRE.

Échelle des électronégativités de Pauling et chaleurs de formation des composés inorganiques; HAISSINSKY M. (J. Physique, 1946, (8), 7, 7-11). — On compare la relation de Pauling entre les électronégativités et les chaleurs de formation avec les données expérimentales. Les écarts observés dans le cas des fluorures et des oxydes croissent systématiquement avec la différence entre les électronégativités des composants d'une molécule. On discute l'influence des chaleurs de sublimation et de la valence et on calcule les électronégativités pour l'ensemble des éléments; on interprète alors à l'aide de celles-ci la périodicité des chaleurs de formation de certains groupes de composés minéraux.

L'introduction du facteur charge dans l'échelle des électronégativités de Pauling; Daudel R. et P. (J. Physique, 1946, (8), 7, 12-15). — Les auteurs montrent que l'on peut améliorer l'accord entre les résultats de la théorie des électronégativités de Pauling et l'expérience en introduisant un certain effet de charge. Celui-ci permet de plus d'interpréter l'augmentation d'électronégativité qu'entraîne pour un élément donné, l'augmentation de sa valence.

# STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

A propos de la variation de la covalaffinité d'un élément avec sa valence; Daudel R. et Salzedo P. (C. R., 1944, 218, 972-973). — L'énergie de comptage entre deux électrons, qui est fonction croissante de la précision de la localisation de ces électrons sur l'axe de liaison, peut être représentée par la densité de probabilité de présence de l'électron sur cet axe, ce que les auteurs appellent force de localisation. Le calcul montre que cette force pour les électrons de valences d'un élément croît avec la valence de celui-ci.

Il y a là une seconde raison pour que la covalaffinité d'un atome donné croisse avec la valence, la première raison étant que l'électropositivité décroît au contraire avec la valence. De nombreuses constatations d'ordre chimique s'expliquent par cette tendance vers l'homopolarité.

Y. MENAGER.

Une nouvelle méthode d'étude des valences dirigées. Son application à la détermination de la structure des pentahalogénures de phosphore; DAUDEL R., BUCHER A. et MOUREU H. (C. R., 1944, 218, 917-918). — Le principe de la méthode consiste à choisir les fonctions d'onde qui possèdent le plus grand maximum possible dans une direction inconnue à priori, qui fixe l'axe de valence correspondant; les axes de valence coïncident dans ce cas avec ceux des axes de symétrie de la surface qui satisfont à une équation polaire déterminée. Appliquée au P, cette méthode impose aux axes de liaison de covalence la structure en bipyramide trigonale que l'expérience suggère. Elle rend également compte du fait que parmi tous les composés de P, F et Cl possibles, seul existe le composé PF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>.

Y. MENAGER.

Liaison chimique. Théorie et expériences. La valence classique et moderne; PALMER W. (Cambridge, University Press) (Nature, 1944, 154, 784).

\* Liaison chimique et émission X (Spectre K) pour le soufre; Faessler A. et Goehring M. (Naturwissenschaften, 1943, 31, 567-568). — Une technique de rayons secondaires antérieurement décrite, laissant la substance en examen à l'abri de l'impact cathodique est appliquée à divers sulfures et composés du S. La valence du S conditionne la position du doublet Ka: et est susceptible par suite de renseigner sur la formule chimique. Par ce moyen, la rongalite est à considérer coimme sel de l'acide oxyméthylsulfinique.

Valence et orientation; Novello Copley G. (Nature, 1942, 149, 730-731). — Les groupes reliés au noyau benzénique se placent en ortho et en para quand la valence de l'atome attaché au noyau est faible; quand elle est au moins égale à 4 le groupe se place en méta.

C. BÉCUE.

Mobilité des électrons dans les grosses molécules; Denbigh K. (Nature, 1944, 154, 642-643).

Production et diminution de la polarisation par empêchement stérique; Baddeley G. (Nature, 1942, 150, 178-179).

Calcul de l'empêchement stérique; Evans A. et Polanyi H. (*Nature*, 1942, **149**, 608).

Liaisons hydrogène comprenant un atome de soufre; Heafield T., Hopkins G. et Hunter L. (Nature, 1942, 149, 218). — Il existe des liaisons S-H-O et S-H-N dans les complexes du type quinhydrone. Ces liaisons sont stables et susceptibles de tautomérisation. Les thioamines, thioamilides et thioacétanilides ont été étudiées à ce point de vue.

C. BÉCUE

Contribution à l'étude de la liaison hydrogène dans la structure des protéines; Alexander A. et Rideal E. (Nature, 1941, 147, 541). — Étude des acétamides et des distances des liaisons hydrogène.

C. BÉCUE.

Sur la formation de liaisons orbitales hybrides avec des pairs d'électrons en commun et la structure de Cl<sub>4</sub>Te; DIATKINA (Act. Phys. Chim. U. R. S. S., 1945, 20, 407-410).

Structure électronique et stabilité des halogénures d'hydrogène et des ions complexes XO4; FAJANS K. et BAUER N. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 410-415). — Considérant la distribution statistique de la charge électronique autour d'un ion halogène libre, on montre que dans la formation d'une molécule XH (distance interatomique  $r_0$ ) le proton pénètre dans l'enveloppe électronique de l'anion d'une quantité telle que la charge anionique extérieure au rayon ro soit égale à -l.e. Au lieu d'avoir la valeur  $\mu = er_0$ , le moment de HX est  $\mu = xer_0$ , c'est-à-dire que la charge --(l-x)e est passée du noyau X au noyau H. Le coefficient (l-x) augmente avec la polarisabilité et égale l pour une liaison non polaire. La variation des distances X-O et la dispersion moléculaire des ions SiO4-, PO4-, SO2-, ClO<sub>4</sub> - sont expliquées par la polarisation de O -- par Si<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, S<sup>6+</sup>, Cl<sup>7+</sup>, la liaison X-O devenant de moins en moins polaire dans cette série. L'instabilité de IH et de  $ClO_4$  – est liée à leur caractère presque non polaire. On fait un parallèle entre l'instabilité et le degré de déformation des enveloppes électroniques, qui explique que les composés tels que FO<sub>4</sub> - et BrO<sub>4</sub> n'existent pas. M. BASSIÈRE.

Forces centrales et forces de valence dans les molécules XY<sub>2</sub> courbées symétriques; Shaffer W. H. et Newton R. R. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 405-409). — Pour étudier les potentiels d'ordre zéro (harmonique) et d'ordre 1 (cubique) des vibrations de flexion des molécules XY<sub>2</sub> symétriques, on forme un système de coordonnées généralisées propre à décrire les 2 types de forces centrales (et de valence). Relation entre les constantes de forces centrales et de valence. Application à la molécule OH<sub>2</sub> vapeur, sur la base des études de Darling et Dennison (spectres de vibration-rotation de OH<sub>2</sub> et OD<sub>2</sub>) assez poussées pour permettre l'investigation des termes cubiques.

M. BASSIÈRE,

Second coefficient du viriel et forces entre molécules complexes; Hirschfelder J. O., Mac-CLURE F. T. et WEEKS I. F. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 201-211). — On calcule les seconds coefficients du viriel de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CCl<sub>3</sub>F, CHCl<sub>2</sub>F, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>F-CClF<sub>3</sub> à partir des données expérimentales. Au-dessus de la température critique, les résultats sont en accord avec le théorème des états correspondants. Au-dessous de la température critique, les molécules dipolaires ont des viriels anormalement grands, mais le second viriel est peu sensible à la forme des molécules, ainsi que le montre l'étude d'isomères. Les écarts présentés par les gaz sont attribués aux molécules doubles qui se forment transitoirement lors d'une collision; on calcule l'entropie et l'énergie de formation de ces molécules doubles. On donne une équation à laquelle satisfont tous les seconds coefficients du viriel étudiés, et une équation d'états correspondants pour la détermination de ces coefficients en l'absence de données expérimentales. M. BASSIÈRE.

La méthode de Signer pour la détermination des poids moléculaires; CLARK E. P. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1941, 13, 820-821). — Description de la méthode de SIGNER (Ann., 1930, 478, 246). Distillation isotherme de l'une vers l'autre de deux

solutions dans un solvant commun d'un corps étalon (azobenzène) et du corps étudié. On obtient les concentrations à l'équilibre par mesure des volumes; les concentrations moléculaires sont alors les mêmes (Raoult). Bons résultats.

MALAPRADE.

L'état moléculaire de la vapeur d'acide acétique; WRIGHT R. H. (J. Chem. Educ., 1943, 20, 179-182). — La vapeur d'acide acétique contient des molécules monomérés et des molécules dimères en équilibre chimique.

H. RICHET.

Spectre électronique des molécules polyatomiques. Vibrations du benzène; Ingold C. et Lecke F. (Nature, 1946, 157, 46-47).

Les moments dipolaires dans la détermination des structures; Bergmann E. et Weizmann A. (Chem. Reviews, 1941, 29, 443-592). — Exposé très détaillé et très étendu sur cette question. Après quelques généralités sur les méthodes de détermination les auteurs passent à une étude précise: doubles liaisons éthyléniques (séries grasse et aromatique, diverses fonctions et dérivés), liaisons alléniques, stéréoisomérie des systèmes cycliques et enfin examen des doubles liaisons N = N et C = N. De nombreux résultats et une très importante bibliographie accompagnent cet exposé.

H. RICHET.

La constante diélectrique de ClNH<sub>4</sub> au point de transformation; DINICHERT P. et WEIGLE J. (C. R. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, 1944, 61, 171).

— A 30° environ, ClNH<sub>4</sub> vout changer les dimensions de sa maille cristalline qui cependant reste cubique. Les modifications de la constante diélectrique ont même allure que cellès de la chaleur spécifique et des dimensions de la maille. — Sur l'explication des transformations du type ClNH<sub>4</sub>; Id. (Ibid., p. 173).

— Le volume des nouveaux cristaux est un peu plus petit que celui des cristaux stables à température ordinaire; cela provoque des tensions au cours de la transformation. Ces tensions sans rupture amènent un abaissement de la température de transformation.

Le champ local dans les diélectriques polarisés; JAFFÉ G. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 879-888). -L'auteur donne d'abord un nouveau calcul du champ en un point du diélectrique suivant les hypothèses de Lorentz, en sommant et prenant la moyenne des champs des molécules dont les distances au point considéré sont supposées suivre une probabilité de répartition de Hertz. Le même calcul est ensuite traité dans l'hypothèse d'une interaction des dipôles entre molécules voisines, conformément à l'hypothèse d'Onsager; il conduit à une extension des résultats d'Onsager au cas d'un milieu de densité variable. Enfin, le calcul est fait en supposant des dipôles de moment constant auxquels on applique un théorème de probabilité de Markoff et Gans (probabilité de distribution de vecteurs à partir de la probabilité de distribution des composantes); on trouve plus de 2 fois la valeur maxima de Lorentz. Comparaison avec l'expérience. M. BASSIÈRE.

Constantes diélectriques de quelques titanates;

COURSEY P. et Brand K. (Nature, 1946, 157, 297-298).

Polarisation diélectrique en solution. II. La polarisation de quelques alcools en fonction de la concentration et de la température; Rodebush W. H., Eddy C. R. et Eubank L. D. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 889-896). — Les courbes de polarisation molaire calculées suivant Debye-Clausiss-Mosotti sont d'interprétation difficile. Celles calculées par la méthode des auteurs (Buswell Deitz et Rodebush (ibid., 1937, 5, 501) s'expliquent facilement par l'association. L'équation d'Onsager permet d'espérer une interprétation correcte des résultats et la détermination d'une valeur exacte des moments des alcools.

M. BASSIÈRE.

Induction et moment polaire dans les chloroet nitro-paraffines; Wiswall R. H. et Smyth C. P. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 356-361). — Mesure des constantes diélectriques des vapeurs du chlorure de butyle, du méthylchloroforme, du nitrométhane, des α- et β-nitropropanes, du 2-méthyl-2-nitropropane. Les différences trouvées entre les moments sont approximativement celles qu'on doit attendre d'effets d'induction.

M. BASSIÈRE.

La mesure des constantes diélectriques des vapeurs et les polarisations du triméthylaluminium, du chlorure de diméthylaluminium et du dichlorure de méthylaluminium; Wiswall R. H. et Smyth C. P. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 352-356). — Le calcul précis des moments polaires est rendu difficile par l'association. Les résultats indiquent cependant comme très probable que la molécule (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al a une structure pyramidale, et que la liaison C-Al est principalement covalente. M. BASSIÈRE.

Polarité et structure de quelques composés contenant de l'azote; Syrkin J. et Shott-Ivova E. (Act. Phys. Chim. U. R. S. S., 1945, 20, 397-406). — Les auteurs ont mesuré les moments dipolaires du 2-nitrofluorène, 2.7-nitroaminofluorène, 2.7-dinitrofluorène anhydride dioxime naphtylène, N-méthylcéto-pipéridone, benzimidazol et benzoylène-benzimidazol. Les structures dues à la polarité de ces composés sont discutées en fonction de la valence de l'azote.

C. BÉCUE.

Potentiels d'ionisation des molécules polyatomiques; Sugden T., Walsh A. et Price W. (Nature, 1941, 148, 372-373). — Les potentiels d'ionisation ont été déterminés d'après le spectre d'absorption dans l'ultra-violet ou par les méthodes de choc électronique.

C. BÉCUE.

Moments électriques des phénols et anisols ortho substitués. I. Dérivés halogénés; Anzilotti W. F. et Cunan B. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 607-611). — La comparaison des moments électriques de l'o-fluoroanisole de l'o-chloroanisol, de l'o-bromoanisol et de l'o-chlorophénétol en solution benzénique avec les valeurs des moments calculées pour de nombreuses configurations révèle que le caractère de double liaison de la liaison du cycle à l'oxygène est suffisant pour donner à ses molécules

la configuration trans. Les moments obtenus pour l'o-fluorophénol, l'o-chlorophénol et l'o-bromophénol dans le CCl<sub>4</sub> montrent que 85 à 90 % des molécules ont le OH en position cis, ceci étant dû à des liaisons hydrogène intramoléculaires. Les moments élevés de ces corps dans le dioxane ont été interprétés comme indiquant la formation de liaison hydrogène entre le dioxane et les molécules trans causant ainsi un changement dans l'équilibre cis-trans. L'ordre de la force des liaisons dans les phénols substitués est :

H---F > H---Br. R. BARONNET.

Le mécanisme inductif de l'interaction des dipôles et l'estimation des moments dipolaires moléculaires; REMICK A. E. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 653-658). — Le calcul du moment dipolaire d'une molécule à partir de moments de liaison constants est impraticable, puisque les moments de liaison sont altérés considérablement par le milieu environnant. On propose de faire le calcul en considérant la molécule comme un produit de substitution d'un système simple de composés de référence, dont les moments de liaison sont altérés par la substitution. On donne les équations d'interaction des dipôles en supposant que le mécanisme inductif de déplacement des électrons agit dans les molécules saturées. Les moments calculés ainsi pour des polyhalogéno-paraffines sont en accord avec l'expérience; mais l'accord est grandement amélioré par des altérations empiriques des valeurs des polarisations électroniques de certains groupes électroniques. M. BASSIÈRE.

Mesures sur la constante diélectrique de CO, gazeux jusque 10 atm.; Itterbeek A. van et SPAEPEN J. (Physica, 1944, 11, 43-48). — La mesure est faite par une méthode électrostatique déjà décrite. La fonction de Clausius-Mosotti à 1 atm. est égale à 7,33; elle ne varie pas, dans les limites des erreurs expérimentales, avec la pression. Quelques mesures M. BASSIÈRE. de contrôle sur O<sub>2</sub>. (Français.)

Magnétochimie des tautomères céto-lactoniques; PACAULT A. et BUU-HOI (J. Physique, 1945, (8), 6, 277-280). - On montre que la magnétochimie permet de déceler les structures tautomères des acides γ-carbonylés, d'une part, de substances telles que le glucose et l'acide maléique d'autre part. D'une façon générale, elle permet de déterminer la structure des corps présentant la tautomérie céto-lactonique.

Sur la variation des propriétés magnétiques du mélange de charbon actif et d'oxygène en fonction du temps; Courty C. (C. R., 1944, 218, 832-833). --On a laissé dans la balance magnétique, pendant près d'une année, un tube scellé contenant C actif et O. adsorbé et on a mesuré de temps en temps le coefficient d'aimantation du gaz : on a constaté pour 106.X, une décroissance depuis 107,5 jusqu'à + 61,03, valeur limite atteinte en 326 jours. Si on répète l'expérience après avoir déplacé l'équilibre par chauffage du tube à l'étuve à 100°, on constate un phénomène inverse, 10°.χ croissant de + 43,65 à la même limite de l'ordre de 60. Il n'y a donc aucun doute sur l'établissement d'un équilibre entre C actif et O2 adsorbé à la température ordinaire, équilibre qui peut résulter

d'une oxydation en CO2 ou d'un autre phénomène. Y. MENAGER.

Propriétés magnétiques de complexes du cobalt à deux noyaux. Structure du groupe peroxo; MATHIEU J. P. (C. R., 1944, 218, 907-909). - La considération des valeurs de la susceptibilité moléculaire, mesurée à 285° K., de neuf complexes du Co à deux noyaux montre que: 1º les composés diamagnétiques I à VI ont, après déduction des susceptibilités de tous les ions et radicaux unis à Co, un paramagnétisme résiduel attribuable au Co, indépendant de la température et qui ne présente aucune régularité; 2º les composés paramagnétiques VII à IX, après la même correction (exception faite pour O2) ont un paramagnétisme résiduel non constant mais qui suit, en gros, la loi de Curie m T = C, et qui correspond au paramagnétisme non de la molécule  $O_2$  libre mais du spin d'un électron isolé, ces complexes à pont peroxo possédant un nombre impair d'électrons. En outre, l'examen de la constitution électronique du composé  $(NO_3)_4[(NH_3)_5Co-O_2-Co(NH_3)_5] + 4OH_2$ montre que le groupe O2 doit s'attacher à chacun des deux Co par une liaison de covalence et non par une liaison coordinative: la liaison orbitale ou les deux liaisons à ? électrons qui contribuent à l'union des atomes de O2 se brisent et chacun des électrons libérés peut former une covalence avec un Co.

I. 
$$\mathrm{Br_4[Br(NH_3)_4Co-NH_2Co(NH_3)_4OH_2]}$$
 —  $107.10^{-6}$  II.  $(\mathrm{NO_3)_3[NO_3(NH_3)_4Co-NH_2-Co(NH_3)_4Br]}$  —  $22,5$  III.  $\mathrm{Br_4[(NH_3)_4Co} < \overset{\mathrm{NH_2}}{\mathrm{OH}^2} > \mathrm{Co(NH_3)_4]} + 4\mathrm{OH_2}$  —  $117$  IV.  $(\mathrm{NO_3)_4(NH_3)_4Co} < \overset{\mathrm{NH_2}}{\mathrm{OH}^2} > \mathrm{Co(NH_3)_4]}$  —  $24$  V.  $(\mathrm{NO_3)_4[(NH_3)_4Co} < \overset{\mathrm{NH_2}}{\mathrm{NO_2}^2} > \mathrm{Co(NH_3)_4]} + 1\mathrm{OH_2}$  —  $66,5$  VI.  $(\mathrm{NO_3)_3[(NH_3)_4Co} < \overset{\mathrm{NH_2}}{\mathrm{SO_4}^4} > \mathrm{Co(NH_3)_4]}$  —  $26.10^{-6}$  VII.  $(\mathrm{NO_3)_4[(NH_3)_4Co} < \overset{\mathrm{NH_2}}{\mathrm{NO_2}^2} > \mathrm{Co(NH_3)_4]} + 1\mathrm{OH_2}$  +  $1250$  VIII.  $\mathrm{Br_4[(NH_3)_4Co} < \overset{\mathrm{NH_2}}{\mathrm{O_2}^2} > \mathrm{Co(NH_3)_4]} + 1\mathrm{OH_2}$  +  $970$  IX.  $\mathrm{Br_4[En_2Co} < \overset{\mathrm{NH_2}}{\mathrm{O_2}^2} > \mathrm{CoEn_2]} + 1\mathrm{OH_2}$  +  $885$  En =  $6$ thylènediamine.

Y. MENAGER.

Propriétés magnétiques et thermiques du sulfate de cuivre cristallisé aux basses températures; Krishnan K. (Nature, 1941, 147, 87-88). — A ces températures la chaleur spécifique passe par un minimum et le moment magnétique de Cu++ diminue rapidement. Ceci indique deux niveaux d'énergie bas pour l'ion et l'existence de liaisons de covalence et du complexe [Cu(H2O)4]++.

C. BÉCUE.

Sur les bandes d'absorption ultraviolette dites « bandes de Soret »; DHERE C. (Arch. des Sci. phys. et nat. Genève, 1940, 23, 137-165).

Le spectre d'absorption du monodeutérobenzène dans le proche ultra-violet; BECK C. A. et SPONER H. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 575-581). —

Analyse du spectre de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>D entre 2300 et 2650 Å. Comme pour le benzène, le spectre est dû à une transition interdite. La bande 0,0 calculée devoir être à 38,124 cm<sup>-1</sup> est extrêmement faible.

M. BASSIÈRE.

Nouvelles raies ultra-violettes dans les spectres de SSi, SeSi et TeSi; Vago E. et Barrow R. (*Nature*, 1946, **157**, 77).

Niveaux d'énergie et couleur des polyméthines ; SKLAR A. L. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 521-531). -On calcule dans les deux approximations précédentes (liaisons de valence et orbites moléculaires) le déterminant séculaire des niveaux d'énergie des électrons de non saturation des polyméthines. Les racines de ce déterminant sont appliquées à la discussion des bandes d'absorption électroniques de grande longueur d'onde des polyméthines symétriques et dissymétriques. La méthode des orbites moléculaires donne une bonne approximation des valeurs numériques des transitions d'énergie et des forces des oscillateurs en fonction de la longueur des chaînes polyméthines pour des molécules symétriques, mais n'est point sensible aux petites différences provenant des groupes attachés aux atomes N terminaux. La méthode des liaisons de valence ne donne pas des valeurs numériques correctes, mais est sensible aux groupes terminaux et apporte une explication simple des propriétés des colorants dissymétriques. M. BASSIÈRE.

Sur le spectre d'absorption de quelques polyméthines; Herzfeld K. F. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 508-520). — Calcul approché des niveaux d'énergie des colorants de la série des polyméthines, formés d'une chaîne de doubles liaisons conjuguées avec des extrémités différentes ou identiques. Les calculs sont faits par la méthode des liaisons de valence (résonance entre différentes structures) et par la méthode des orbites moléculaires, sans antisymétrisation et sans tenir compte des interactions électroniques. L'étude porte sur les ions et sur les molécules neutres, et l'on discute l'influence de la longueur de la chaîne et des groupes terminaux.

M. BASSIÈRE.

Étude spectroscopique des porphyrines les plus simples. IV. Les spectres d'absorption et de fluorescence de la ms-tétra-(3'.4'-méthylènedioxyphényle) porphine de nombre ClH quatre et de ses sels complexes de Ni, Zn et AgC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N; ALBERS V. M., KNORR H. V. et FRY D. L. (J. Chem. Physics. 1942, 10, 700-705). — Mesure des coefficients d'absorption moléculaire des composés ci-dessus, dans le spectre visible. Les spectres de ces porphyrines sont tout à fait similaires à ceux de la ms-tétraphénylporphyrine et des complexes métalliques correspondants. Les spectres de fluorescence de ces composés, assez intense dans le rouge pour la porphyrine et son complexe de Zn est très faible pour les deux autres complexes. M. BASSIÈRE.

Spectre d'absorption des verres au phosphate en fonction de leur structure; Danilov V. (C. R. Acad. Sc. U. R. S. S., 1945, 48, 109-112). — Les variations des spectres d'absorption des verres ayant

exactement la même matiere colorante sont dues aux différentes polarisations mutuelles des ions oxygène et de ceux du colorant. Ceci produit une modification du réseau cristallin et provoque les particularités structurales des verres fusibles. Les phosphates sont réducteurs, aussi les colorants sont à l'état d'oxydation le plus faible.

Spectre de l'ammoniac dans la région de 1 cm. de longueur d'onde; Bleaney B. et Penrose R. (Nature, 1946, 157, 339). — Dix-huit lignes ont été étudiées. La forme des courbes d'absorption montre que la largeur des raies est proportionnelle à la pression; cette largeur dépend des collisions entre molécules. Les différences entre les fréquences mesurées et calculées montrent l'inexactitude de l'expression des variations de forces entre les atomes avec la distance. C. BÉCUE.

Les spectres d'absorption infrarouge de l'éthylène et du tétra-deutéro-éthylène, avec un pouvoir résolvant élevé; Gallaway W. S. et Barker E. F. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 88-97). — A partir des constantes de rotation, calculées de la structure fine des bandes d'absorption infrarouge, on calcule les distances C-C (1,353) et C-H (1,071 Å) et l'angle H-C-H (119°, 55′).

M. BASSIÈRE.

Spectre infra-rouge et structure moléculaire du polymère de l'acétaldéhyde aux basses températures; Sutherland G., Philpotts A. et Twice G. (Nature, 1946, 157, 267). — Cette méthode confirme la présence de groupes CH<sub>3</sub>, CH et de liaisons C-O-C ceci correspond à la formule de Staudinger.

C. BÉCUE.

Spectre d'absorption infra-rouge du diamant; Krishman R. et Ramanathan K. (Nature, 1946, 157, 45). — Les minima de l'absorption coincident avec les fréquences du spectre Raman. Le diamant peut avoir la symétrie tétraédrique ou octaédrique et la présence ou l'absence de la bande d'absorption dans la région de 8 \( \mu \) n'est pas due à des irrégularités du cristal mais à une différence de symétrie. Ces résultats sont critiqués par G. Sutherland. C. BÉCUE.

Énergie de résonance de l'acridine et de la phénazine; Albert A. et Willis J. (Nature, 1946, 157, 341).

La diffusion de la lumière et les forces intramoléculaires; Landsberg G. (J. Physique, 1945,
(8), 6, 305-313). — Conférence dans laquelle sont
exposés les travaux effectués depuis 1937 au Laboratoire d'optique de l'institut de physique de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S., sur la diffusion
moléculaire et concernant plus particulièrement les
spectres de diffusion de composés hydroxylés: eau
méthanol, hydroxydes métalliques, phénols et crésols
comparés dans divers états physiques. Les spectres
obtenus ont permis de déceler l'influence de la liaison
hydrogène et d'en préciser la nature.

Spectres d'absorption infrarouge et modes de vibration. II. Cyclanones, naphtylcétones et ben-zocyclanones; Lecomte J. (J. Physique, 1945, (8),

6, 257-264). - Poursuivant un travail relatif aux cétones aliphatiques (J. Physique, 1945, (8), 6, 127-133) l'auteur a réuni les résultats obtenus lors de la détermination des spectres entre 525 et 1750 cm-1 environ, d'une vingtaine de cyclanones, naphtylcétones et benzocyclanones. Il étudie spécialement la variation des maxima d'absorption propre à la fonction cétonique quand on examine ces divers composés. Deux effets distincts sont mis en évidence: l'un en relation avec le nombre de carbone des cycles et à la configuration de ceux-ci, l'autre dépendant du degré de non saturation de l'ensemble ou d'une partie des cycles considérés. Partant de la cyclopentanone, l'auteur tente d'identifier des bandes d'absorption avec des modes de vibration du noyau et de profiter des analogies entre les spectres pour étendre cette classification aux autres cyclanones. Les bandes des α et β-naphtylcétones se comparent avec profit à celles des dérivés naphtaléniques a et \beta-monosub-

L'absorption infrarouge du cyanure d'argent; STALLCUP W. D. et WILLIAMS D. (J. Chem. Physics, 10, 199-200). — Étude du spectre de CNAg en poudre. Une bande intense à 2178 cm<sup>-1</sup> est attribuée à CN; cette bande est presque 100 cm<sup>-1</sup> plus élevée que celles de CNNa et CNK. M. BASSIÈRE.

Absorption des dérivés polysubstitués du benzène; Sklar A. L. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 135-144). — L'intensification de la transition interdite  ${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}B_{2u}$  du benzène lors d'une substitution non chromophorique est due à une distorison asymétrique de l'anneau et à la variation de moment produite par la migration des charges entre l'anneau et le groupe substituant. On calcule ce dernier effet par la méthode des orbites antisymétriques. On montre que les intensités de la transition sont dans le rapport:

pour les substitutions  $C_6H_5X$ :  $o \cdot C_6H_4X_2$ :  $m \cdot C_6H_4X_2$ :  $p \cdot C_6H_4X_2$ :  $1,3,5 \cdot C_6H_3X_3$ :  $1,2,3 \cdot C_6H_3X_3$ :  $1,2,4 \cdot C_6H_3X_3$ . X étant un substituant quelconque faiblement chromophorique, et dans le rapport 1:3:3:0 pour les substitutions  $C_6H_5M$  (ou  $C_6H_5P$ ):  $o \cdot C_6H_4PM$ .:  $m \cdot C_6H_4PM$ :  $p \cdot C_6H_4PM$ , P étant un groupe à direction ortho-para et M un groupe à direction Méta. Ces rapports sont en bon accord avec ceux observés.

M. BASSIÈRE.

Les spectres infrarouges des molécules  $XY_3Z$  à symétrie axiale. I. Énergies de vibration-rotation; Shapper W. H. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 1-9). — Étude théorique des vibrations-rotations des molécules  $XY_3Z$ , au second ordre d'approximation, compte tenu des termes ternaire et quaternaire de l'énergie potentielle, des intéractions de Coriolis entre vibration et rotation, de l'extension sous la force centrifuge, et de l'interdépendance des constantes de rotation et des états de vibration. Les énergies sont exprimées sous la forme  $E = hc \ (G_v + F_r - F_c)$  où les termes de vibration  $(G_v)$ , de rotation  $(F_r)$  et de Coriolis  $(F_c)$  sont explicités en fonction des constantes moléculaires qui apparaissent dans l'Hamiltonien. M. BASSIÈRE.

NO; Gerö L., Schmid R. et Szily F. K. von (Physica, 1944, 11, 144-150). — Analyse du système de bandes d'émission (0,2), (0,3) et (0,4) de NO. On détermine les constantes de rotation, ainsi que la position des niveaux D<sup>2</sup>Σ et X<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> (fondamental). L'existence des bandes ε d'émission est incompatible avec l'hypothèse de Herzberg d'après laquelle l'intensité anormalement élevée des bandes ε d'absorption serait due à la prédissociation. M. BASSIÈRE.

Spectres infrarouges des hydrocarbures. I. Quelques recherches sur la variation des bandes d'absorption avec la température; Avery W. H. et Ellis C. F. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 10-18). — Vérification sur l'éthane, le propylène et le 2.2-diméthylbutane, entre — 195° C et 25° C, de la loi qui veut que la séparation des maxima des branches P et R soit proportionnelle à la racine carrée de la température absolue. Cette loi est approximativement valable. Importance des mesures aux basses températures pour l'étude des états énergétiques. M. BASSIÈRE.

Systématique des spectres de vibration des dérivés halogénés du méthane; Wu T. Y. (J. Chem. Physics, 1942, 19, 116-124). — Des considérations de symétrie et sur la nature approchée des vibrations observées dans le Raman et l'infrarouge permet une classification des raies et des transitions dans la série  $CH_4-CH_3X-CH_2XY-CH_2X_2-CHX_2Y-CHX_3-CX_4$ . On donne une fonction potentielle du type forces de valence, comportant 6 constantes, pour représenter la molécule  $CH_2X_2$ . M. BASSIÈRE.

Les vibrations normales des molécules ayant des mouvements de torsion interne; Crawford B. L. et Wilson E. B. (J. Crem. Physics, 1941, 9, 323-329). — Le calcul est effectué pour des molécules consistant en un noyau auquel sont fixés des radicaux extrêmes symétriques (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, mésitylène, néopentane). Le problème des vibrations peut être séparé de celui de la torsion interne et de celui de la rotation si la fonction potentielle est restreinte de telle sorte que les vibrations soient indépendantes de l'angle de torsion. On donne les règles de sélection, qui sont similaires à celles des molécules normales.

M. BASSIÈRE.

Spectres Raman et infra-rouge des molécules polyatomiques. XIII. Nitrométhane; Wells A. J. et Wilson E. B. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 314-318). — Étude du spectre infra-rouge entre 3 et 25 μ. Aucune conclusion ne peut être encore tirée concernant la restriction de rotation interne. Les résultats sont compatibles avec la structure classique CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

M. BASSIÈRE.

Spectres Raman et infra-rouge des molécules polyatomiques. XIV. Propylène; Wilson E. B. et Wells A. J. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 319-322). — Étude du spectre infrarouge entre 3 et 25 µ. Discussion des fréquences observées sur la base du calcul qu'on peut en faire à partir des constantes de forces obtenues pour l'éthylène et l'éthane.

M. BASSIÈRE.

polyatomiques. XVII. Les alcools deutérométhyliques; Noether H. D. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 693-699). — Spectre infra-rouge entre 2,5 et 18 μ de CH<sub>3</sub>OD et CD<sub>3</sub>OH. Spectres Raman de CD<sub>3</sub>OD, CD<sub>3</sub>OH et CH<sub>3</sub>OH. Reclassement des fréquences.

M. BASSIÈRE.

Les spectres Raman des composés à l'état liquide et gazeux; Nielsen J. R. et Ward N. E. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 81-87). — Spectres Raman de Cl<sub>3</sub>P, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, gazeux et liquides (excitation 4358 Å) et de n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> et OD<sub>2</sub>, gazeux (excitation 2537 Å). La modification des raies Raman avec l'état d'aggrégation est très variable d'une raie à l'autre et d'un composé à l'autre. Les bandes perpendiculaires des molécules à extrémités symétriques sont moins diffuses dans le liquide que dans le gaz, ce qui montre que les forces intermoléculaires ont un rôle important dans l'empêchement de rotation des molécules.

M. BASSIÈRE.

Étude d'ensemble des spectres Raman des molécules pentatomiques tétraédriques; Delvautle Mile M. L.) et François F. (J. Physique, 1946, (8è, 7, 15-32). — Présentation d'une étude systématique des spectres Raman de nombreuses molécules pentatomiques tétraédriques appartenant aux différents groupes de symétrie possibles, dont beaucoup n'avaient pas été décrits, et dont les autres ont fait l'objet d'une étude critique de la part des auteurs. Ceux-ci ont établi un classement plus satisfaisant des fréquences et suivent l'évolution de chacune de celles-ci lorsqu'on passe par substitution d'une molécule à une autre.

Spectres Raman des dialkyl-cétones; CLEVELAND F. F., MURRAY M. J., COLEY J. R. et KOMAREWSKY, V. I. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 18-21). — Déplacements, intensités estimées et facteurs de dépolarisation des raies Raman de l'acétone, de la 2.6-diméthyl-4-heptanone, de la 5-nonanone, de la 7-tridécanone, de la 8-pentadécanone et de la 5-tétradécanone. Les résultats pour l'acétone diffèrent quelque peu de ceux des précédents observateurs.

M. BASSIÈRE.

Le spectre Raman du l-bromo-dodécane; Cleveland F. F. et Murray M. J. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 867-868). — Les fréquences 563 et 647 cm<sup>-1</sup> (polarisées) et 2009 cm<sup>-1</sup> (dépolarisées) sont caractéristiques du groupe -CH<sub>2</sub>Br. M. BASSIÈRE.

Vibrations des molécules à longue chaîne; spectres Raman des n-octane, décane, cétane et eicosane à l'état liquide; Rosenbaum E. J. (J. Chem. Physics, 1931, 9, 295-297). — Les raies de fréquences inférieures à 800 cm<sup>-1</sup> sont d'autant moins nombreuses et plus diffuses que la chaîne est plus longue. On admet qu'il existe de nombreuses configurations et que les résultats obtenus par rayons X sur les cristaux ne sont plus valables à l'état liquide.

M. BASSIÈRE.

Sur l'anharmonicité des vibrations des molécules polyatomiques; REDLICH O. (J. Chem. Phy-

sics, 1941, 9, 298-305). — On examine la validité de quelques hypothèses simplificatrices relatives à l'énergie potentielle de vibration des molécules polyatomiques, en particulier lorsque la molécule contient plusieurs liaisons équivalentes. Dans ce cas l'énergie potentielle correspondant à la vibration d'extension symétrique peut être représentée par une formule de Morse dont le facteur de proportionalité D devient pD, et l'exposant a devient  $a / \sqrt{p}$  (pour p liaisons équivalentes). Les facteurs d'anharmonicité des vibrations de flexion sont petits lorsque le coefficient du troisième ordre de l'énergie potentielle s'évanouit par suite de la symétrie de la molécule.

M. BASSIÈRE.

Une théorie du spectre de vibration des molécules polyatomiques. III. Théorie des intensités et des polarisations dans le spectre Raman des substitués halogénés du méthane; Wolkenstein M. et Fliasherich M. (Act. Phys. Chim. U. R. S. S., 1945, 20, 525-547).

Spectre Raman des bromures de vinylidène, léger et deutérosubstitués; Hemptinne M. de, Velghe C. et Riet R. van (Bull. Acad. roy. Belg., 1944, 30, 41-55). — Description des spectres Raman de H<sub>2</sub>C = CBr<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>C = CBr<sub>2</sub>, HDC = CBr<sub>2</sub>. L'attribution des raies à chacune des douze fréquences propres de ces composés a pu être faite complètement.

M. BASSIÈRE.

Spectre Raman des bromures de vinyle deutérosubstitués; Hemptinne M. de et Velghe C. (Bull. Acad. roy. Belg., 1944, 30, 75-91). — Spectres Raman de H<sub>2</sub>C = CHBr, D<sub>2</sub>C = CDBr, H<sub>2</sub>C = CDBr, D<sub>2</sub>C = CHBr, HDC = CHBr, HDC = CDBr. L'attribution des raies aux diverses fréquences de ces molécules n'a pu être faite qu'incomplètement. Les spectres des deux derniers composés fait clairement ressortir l'existence des variétés cis et trans.

M. BASSIÈRE.

Spectre Raman des halogénures de deutérométhyle. II. Spectre de CD<sub>3</sub>I; DOEHAERD T. et HEMPTINNE M. de (Bull. Acad. roy. Belg., 1944, 30, 783-789). — Description du spectre Raman de CD<sub>3</sub>I et de CH<sub>3</sub>I. Calcul des forces des liaisons. La fonction potentielle obtenue permet le calcul a priori des fréquences propres des halogénures de méthyle légers et lourds.

M. BASSIÈRE.

Spectres Raman de l'alcool méthylique CH<sub>3</sub>OH et de l'alcool complètement deutéré CD<sub>3</sub>OD; HEMPTINNE M. de et DOEHAERD T. (Bull. Acad. roy. Belg., 1944, 30, 189-199). — Les spectres Raman de CH<sub>3</sub>OH et CD<sub>3</sub>OD sont décrits. On en donne l'attribution des fréquences, et on contrôle celles-ei en les comparant aux valeurs calculées par un choix convenable des constantes de force. L'ensemble des fréquences et des constantes de force est consistant pour les alcools méthyliques et pour les dérivés halogénés du méthyle et de deutérométhyle. M. BASSIÈRE.

Les énergies de vibration-rotation des molécules ZXY<sub>2</sub> planes. I. Les modes de vibration et les fréquences; Silver S. et Ebers E. S. (J. Chem.

Physics, 1942, 10, 559-564). — L'étude des modes normaux de vibration et des fréquences d'une molécule ZXY2 de symétrie C2Y est faite en utilisant la fonction potentielle la plus générale compatible avec la symétrie. Les fréquences sont toutes non-dégénérées. En développant un système de coordonnées généralisées de même symétrie que les coordonnées normales, le déterminant séculaire est formulé directement en un déterminant de troisième ordre, un facteur linéaire et un déterminant de second ordre. II. L'hamiltonien de la mécanique quantique et les valeurs de l'énergie; Silver S. (ibid., 1942, 10, 565-574). — Application de la méthode de Nielsen au cas de la molécule ZXY2 plane; l'absence de dégénérescence permet la formulation directe, et l'équation séculaire est calculée pour donner les termes de premier et de second ordre de l'hamiltonien. Étude spéciale de l'influence d'une dégénérescence approchée entre une paire de vibrations perpendiculaires, de symétries respectives B, et B, ayant en vue l'application aux bandes fondamentales du formaldéhyde, dont les états énergétiques sont calculés au premier ordre d'approximation. On montre comment les équations séculaires peuvent être formulées facilement pour donner les termes de premier ordre de l'hamiltonien. Les équations séculaires pour J = 0, 1, 2, 3, 4 sont explicitées. M. BASSIÈRE.

La viscosité du soufre; Bacon R. F. et Tanelli R. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 639-648). — La détermination de la viscosité maxima du soufre pur donne comme valeur moyenne plus probable que les valeurs déjà indiquées: 932 poises à 1860-1880. La viscosité du soufre pur est indépendante du degré de chauffage et de refroidissement ainsi que d'un traitement thermique préliminaire. La courbé des viscosités du S mesurées pendant le refroidissement coïncide pratiquement avec la courbe construite pendant le

chauffage. Les auteurs ont déterminé l'effet de diverses impuretés du S sur sa viscosité. R. BARONNET.

Viscosité et constitution chimique; Friend J. (Nature, 1942, 150, 432).

Viscosités des trois classes de liquides; Co-PLEY G. (Nature, 1941, 147, 207-208).

Recherches aux basses températures. I. Les chaleurs moléculaires du fluorure de lithium entre 18 et 273,3° K; Clusius K. (Z. Naturforsch... 1946, 1, 79-82). — Les mesures des chaleurs spécifiques de FLi sont faites par la méthode du calorimètre à vide. Elles montrent, au sens de la théorie de Blackman, que la théorie de Debye n'est valable que qualitativement, car une température OD unique ne suffit pas à décrire la variation de la chaleur moléculaire en fonction de θ. La température de Debye Θp passe en effet par un minimum de 607° à 80° K, puis croît d'un côté jusqu'à 648° à 273° K, et de l'autre côté jusqu'à 752° à 18° K. La chaleur atomique moyenne (qui pour FLi est la moitié de la chaleur moléculaire) est de 0,0065 cal/at g à 18° K, et 4,57 cal/at g à 273° K. Malgré cette faible valeur, à 18° K le domaine de la loi en 03 de Debye n'est pas encore atteint. M. BASSIÈRE.

Les chaleurs spécifiques des réseaux moléculaires. III. Quelques solides moléculaires simples BRUCKSCH W. F. et ZIEGLER W. T. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 740-743). — On calcule par une méthode semi-empirique suggérée par Lord (ibid., 1941, 9.693) les chaleurs spécifiques de Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SCO, N<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>Br solides entre 15° K et leur point de fusion. L'accord est satisfaisant avec les mesures.

M. BASSIÈRE.

#### CONSTANTES DES CORPS

Les écarts à la loi des gaz parfaits déterminés à partir de la chaleur de vaporisation et de la pression de vapeur; Curtiss C. F. et Hirschfelder J. O. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 491-496). — Les imperfections de la plupart des gaz peuvent être obtenues en combinant chaleurs de vaporisation et pression de vapeur avec l'équation de Clausius-Clapeyron. La précision est comparable à celle des mesures directes P, V, T. On compare les valeurs obtenues pour  $\beta$  (PV/RT = 1 +  $\beta$ /V) ainsi avec les valeurs expérimentales de OH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, A, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CCl<sub>3</sub>F, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et Hg. On calcule ensuite les valeurs de  $\beta$  pour IH, BrH, ClH, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, HCN, iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, tétraméthylméthane, 2.2.4-triméthylpentane, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, COS, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>Br et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. On montre qu'il y a formation de liaison

hydrogène pour CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH. Pour HI et HCN il y a une proportion notable de molécules doubles. L'imperfection du benzène gazeux est parfaitement normale.

M. BASSIÈRE.

Les différences dans les pressions de vapeur et les entropies des azotes liquides; Kirshenbaum I. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 717-722). — Discussion, sur la base de la théorie de Debye, des propriétés thermodynamiques de <sup>14</sup>N et <sup>15</sup>N liquides. Les effets de mécanique quantique sont plus grands que ce qu'on doit attendre d'un modèle du type oscillateur harmonique. Analyse de quelques autres effets possibles: association en phase gazeuse, anharmonicité des vibrations dans le liquide, qui tendent à différencier les propriétés des deux isotopes. M. BASSIÈRE.

## PHYSIQUE CRISTALLINE

Préparation du quartz synthétique; Woaster M. et Woaster W. (Nature, 1946, 157, 297). — De la silice fondue est chauffée dans une solution de métasilicate de sodium dans ces conditions des cristaux de quartz se forment.

C. BÉCUE.

Orientation des figures de corrosion du quartz; Choong Shin Piaw (Nature, 1944, 154, 464). — Contrairement aux observations précédentes les figures de corrosion sont orientées suivant les axes mécaniques plutôt que suivant les axes électriques. Ces figures permettent une distinction facile entre quartz droit et gauche.

C. BÉCUE.

Influence des radiations ultra-violettes sur la corrosion du quartz; Choong Shin-Piaw (Nature, 1944, 154, 516-517). — Le quartz est attaqué à l'acide fluorhydrique, une plaque taillée perpendiculairement à l'axe optique est plus attaquée dans des parties soumises aux rayons X que dans les autres. Les figures de corrosion y sont modifiées. Il n'y a presque pas de différences pour des plaques ayant d'autres orientations, ou formées de silice fondue.

C. BÉCUE.

Étude des défauts réticulaires au moyen des rayons X. II. Théorie générale; Reijen L. L. van (Physica, 1944, 11, 114-128). — Les défauts de périodicité réticulaire des cristaux donnent des taches de Laue diffuse. On étudie ici en particulier ceux qui proviennent de déplacements stationnaires, d'atomes résultant de distorsion du réseau. Les intensités observées peuvent être décrites au moyen d'une densité de distribution du réseau réciproque. On discute sur cette base la description de l'état distordu comme résultant de centres de déformation indépendants. On termine par quelques remarques sur l'interprétation des diagrammes diffus.

(Allemand.) M. BASSIÈRE.

Contrôle de la macle électrique du quartz; Wooster W., Wooster N., Thomas L., Rycroft J. et Fielding E. (Nature, 1946, 157, 405-406). — Par action de la chaleur et de mouvements de torsion on peut déterminer et séparer les constituants de la macle dans des échantillons taillés suivant des orientations déterminées.

C. BÉCUE.

Déformations du réseau et rupture dans les monocristaux d'aluminium; Burgers W. et Leblink F. (Nature, 1946, 157, 47). — La force est appliquée parallèlement au plan de glissement (III). Ce mode de déformation est accompagné d'une déformation du réseau, ce qui ne se produit pas avec la naphtaline. On peut provoquer par cette méthode des glissements suivant d'autres directions.

C. BÉCUE.

État international de la cristallographie, passé et futur; EWALD P. (Nature, 1944, 154, 628-631). — L'auteur rappelle les progrès de cette science et indique les centres de recherches et les périodiques qui s'y rapportent.

Densité des fréquences dans la dynamique du réseau cristallin; Born M. (Nature, 1943, 151, 197).

Le spectre de fréquences des solides cristallisés; Montroll E. W. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 218-229). — Sur la base du modèle de Born-von Karman, on calcule les modes normaux des vibrations moléculaires dans un réseau cristallin. On montre que le 2nº moment de la fonction de distribution de ces modes normaux est proportionnel à la trace de la nº puissance de la matrice du déterminant de Bornvon Karman. Exprimant la fonction de distribution comme une combinaison linéaire de polynômes de Legendre, on montre que le coefficient de chaque polynôme est une combinaison linéaire des moments. On applique ceci au cas d'un réseau cubique simple à deux dimensions, pour lequel la fonction de distribution des fréquences présente 2 maxima.

M. BASSIÈRE.

Thermosensibilité chromatique réversible; BLANK E. W. (J. Chem. Educ., 1943, 20, 171-174). — De nombreux composés chimiques (oxydes) sont susceptibles de changer de couleur par chauffage, cette modification étant réversible. Ce phénomène peut assez souvent s'expliquer par une allotropie, mais pour des cas encore fréquents (hexacyanoferrates par exemple) on n'a pas trouvé d'explication satisfaisante.

H. RICHET.

Changement de symétrie avec la température;
PRESTON G. et TROTTER J. (Nature, 1943, 151, 166-167)
— La structure de l'acétate basique de glucinium a été
déterminée. Par élévation de température certaines
taches faibles du diagramme de Laue disparaissent,
ceci correspond à un changement de symétrie dû à
l'agitation thermique et non à un changement de
phase.

C. BÉCUE.

Dynamique des cristaux réels; NAGENDRA-NATH N. (Nature, 1943, 151, 196).

Composés pseudo-cubiques des oxydes alcalino-ferreux avec les oxydes de tungstène et de molybdène; Rooksby H. P. et Steward E. G. (Nature, 1946, 157, 548-549). — En dehors des tungstates classiques, tels que la scheelite (WO4Ca) qui cristallisent dans le système quadratique, on peut obtenir d'autres composés à structure différente, en combinant un excès de l'oxyde alcalino-terreux à l'oxyde de W et de formule WO6R3. Préparation de certains de ces composés, diagrammes de poudre Debye-Scherrer. Leur structure tend vers la structure cubique. Il en est de même des molybdates. La structure cubique idéale dont ils se rapprochent est cubique à faces centrées, et tous ces composés sont pseudo-isomorphes. P. OLMER.

\* La production des cristaux de quartz; (Communications, 1943, 22, 22-23, 64-65). — Reportage photographique sur la production des quartz pour les applications radioélectriques.

A la découverte de mondes de plus en plus petits; Bragg L. (Nature, 1943, 151, 545-547). — Analyse aux rayons X et ses difficultés, application aux protéines. Microscope électronique.

C. BÉCUE.

Analyse aux rayons X dans l'industrie; Con-GRES (Nature, 1943, 151, 506-508).

Taches diffuses sur les photographies de cristaux aux rayons X; Brage W. (Nature, 1941, 148, 112). — Actuellement l'accord est satisfaisant entre les observations et les calculs des taches de diffraction sauf pour une forme de diamant. C. BÉCUE.

Analyse de l'hémoglobine aux rayons X; BAYES-WATSON J. et PERUTZ M. (Nature, 1943, 151, 714-716). — Dans le cristal les molécules d'hémoglobine forment des couches séparées par le liquide de cristallisation. Le cristal se contracte, on a donc différentes valeurs d'intensité des taches correspondantes. On en déduit que les couches de protéine ont l'épaisseur d'une molécule et que le liquide de cristallisation est intermoléculaire. La forme de la molécule est étudiée.

Sur l'étude et l'interprétation du déclin de la phosphorescence des sulfures; Saddy J. (C. R., 1946, 222, 1002-1004). — L'auteur avait exposé de précédentes recherches portant sur des durées de déclin comprises entre 20 secondes et 2 heures et demie. A l'aide d'un disque animé d'un mouvement uniforme les observations ont pu être réalisées entre 2 et 30 secondes. Les résultats s'interprètent bien par la formule en somme d'exponentielles donnée antérieurement, mais il est nécessaire de lui adjoindre un 6° terme. Elle traduit alors à moins de 1 % près le déclin du SZn(Cu) entre 2 secondes et 2 h. 1/2. Même étude pour SCa(Bi).

Réflexions diffuses du diamant; Jahn H. et Lonsdale K. (Nature, 1941, 147, 88-89). — Les taches dues aux réflexions de Laue changent de formes avec l'orientation du cristal. Un calcul préliminaire indique que ce phénomène peut servir à déterminer les constantes élastiques des cristaux. C. BÉCUE.

Polymorphisme du trioxyde de bismuth; Aurivilliers B. et Sillen L. (Nature, 1945, **155**, 305-306).

— Il existe 3 formes de trioxyde de bismuth. La forme α ordinaire, la forme β stable au-dessus de 704° et la forme γ cubique centrée préparée par Schumb et Rittner.

Structure des hydrures de bore; Burawoy A., Bell R. et Longuet-Higgins H. (*Nature*, 1945, **155**, 328-329).

Y a-t-il quatre structures possibles du diamant? Lonsdale K. (Nature, 1945, 155, 144).

Constantes élastiques du diamant; Bhagavantam S. et Bhimasenachar J. (Nature, 1944, 154, 546).

— Les auteurs ont employé les ultra-sons pour ces déterminations.

C. BÉCUE.

Une méthode rapide pour la détermination de la surface spécifique et de la taille des particules moyennes des poudres de noir de charbon; FRITH F. et MOTT R. A. (J. Soc. Chem. Ind. Lond., 1946, 65, 81-87). — Les auteurs rappellent les différentes techniques courantes, et donnent une standarisation de ces méthodes. Ils proposent ensuite une technique basée sur l'emploi du microscope électronique. Ils indiquent les relations qui existent entre la taille des particules et la surface active, et étendent la méthode étudiée au cas des poudres blanches.

H. RICHET.

Structure de la silice vitreuse; Lu S. et Chang Y. (Nature, 1941, 147, 642-643). — L'étude aux rayons X met en évidence un réarrangement cristallin dû à la pulvérisation. — C. BÉCUE.

Structure de la silice vitreuse; Rooksby H. et Thomas L. (*Nature*, 1942, **149**, 273-274). — Étude aux rayons X.

Structure en zones concentriques du fer carbonyle; RICHARDS C. et WALKER E. (Nature, 1941, 148, 409).

Étude aux rayons X de la structure du chromate de plomb; Brody S.B.(J.Chem.Physics, 1942, 10, 650-652). — Pour permettre un calcul plus simple des corrections d'absorption les clichés de Weissenberg sont pris sur un petit échantillon cylindrique taillé dans un cristal de crocoïte. Le cristal est monoclinique a=7,10; b=7,40; c=6,80 Å;  $\beta=102^{\circ}27'$ ; groupe spatial  $C_{5h}^{\circ}$ . Les paramètres des atomes Pb sont 0,220; 0,150; 0,400; ceux de Cr 0,215; 0,150; 0,896. Quelques mots sur la migration des ions dans le photonoircissement du chromate de plomb.

M. BASSIÈRE.

La thermodynamique statistique du caoutchouc; WALL F. T. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 132-134). — On calcule, par une méthode statistique négligeant les interactions moléculaires et les déformations des liaisons et des angles de liaison, la variation d'entropie résultant de l'extension du caoutchouc. On donne une équation d'état reliant la tension, la longueur et la température. Discussion des limites d'application de cette théorie. — II; 1D. ibid.1942, 10, 485-488). — On étend la théorie en supposant que le volume total reste constant pendant l'étirage. La théorie modifiée est en meilleur accord avec l'expérience que la théorie moléculaire. On montre que le caoutchouc suit la loi de Mooke, en ce qui concerne le cisaillement. M. BASSIÈRE.

Structure moléculaire de l'eau aux basses températures; Frank F. (Nature, 1946, 157, 267). — De l'eau a pu être maintenue liquide jusqu'à — 70°, elle a alors une tension superficielle beaucoup plus faible qu'à la température ordinaire. Elle est formée alors de molécules complexes de 6 OH<sub>2</sub>. Les atomes d'oxygène occupent les sommets d'un octaèdre régulier, chacun est voisin de 4 atomes d'hydrogène.

C. BÉCUE.

Réactivité des liaisons du soufre dans les fibres animales; Speakman J. (Nature, 1941, 148, 141-142). — L'élimination du soufre par l'eau et le mercure à 80° provoque une supercontraction des fibres.

C. BÉCUE.

Sur la structure des couches solides minces; Cabrera N. (C. R., 1946, 222, 950-952). — L'observation au microscope électronique des couches solides minces à la température ambiante pour des épaisseurs inférieures à  $\sim 15 \text{mm}$  a permis de constater une structure discontinue de ces couches. Cette structure discontinue est due à la tension superficielle. Si on considère un volume  $v_0$  de matière déposée par cm² du support, si cette matière est étendue d'une manière uniforme on aura une couche continue d'épaisseur:  $h_0 = v_0$ . La structure stable est celle pour

laquelle l'énergie libre est un minimum. L'énergie libre du volume  $v_0$  se compose d'un terme proportionnel à  $v_0$  plus un autre proportionnel à la surface et différent d'une structure à l'autre. L'énergie superficielle peut être estimée facilement. L'étude détaillée et le calcul des différents termes et coefficients sont donnés dans la communication. G. BULTEAU.

Facteur temps et rupture du verre durci; Haward R. (Nature, 1946, 157, 21-22).

Polymères et condensats; Bruylants M. P. (Bull. Acad. roy. Belg., 1944, 30, 837-881). — Article d'ensemble sur les hauts polymères: historique, généralités sur la polymérisation, mécanisme de polymérisation, polymolécularité, revue des systèmes polymérisables, leur stabilisation, les modes de polymérisation, propriétés physiques et chimiques des polymères, structure macromoléculaire et structure fine, réalisations récentes. M. BASSIÈRE.

Cristallisation dans un ballon de caoutchouc

gonflé; Schallamach A. (Nature, 1942, 194, 112). — Le caoutchouc mis ainsi sous tension apparaît partiellement cristallisé aux rayons X. C. BÉCUE.

Réactivité des liaisons du soufre dans la laine; NEISH W. et SPEAKMAN J. (Nature, 1945, 455, 45-46). — Le rétrécissement de la laine est lié à l'existence de ces liaisons. Il est modifié par l'action du chlore et de la soude sur la laine.

Les propriétés du soufre liquide; Powell R. E. et Eyrwig H. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 648-554). — Le soufre liquide chauffé au-dessus de  $160^{\circ}$  devient visqueux. Le soufre liquide à basse température  $(S_{\lambda})$  est constitué par des anneaux à 8 atomes de S; le soufre liquide à haute température  $(S_{\lambda})$  est constitué par de longues chaînes d'atomes de S. Ces deux formes sont en équilibre réversible, comme le montre l'étude de la viscosité. Les auteurs exposent une théorie thermodynamique qui permet de déterminer l'équilibre des 2 formes et la viscosité du soufre fondu.

#### CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES.

Calcul semi-empirique des énergies d'activation; Hirschfelder J. O. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 645-653). — On compare les énergies d'activation calculées par la méthode d'Eyring avec celles données par l'expérience. L'accord est en général assez bon. L'énergie d'activation ne dépend pratiquement que de l'énergie de liaison, elle est presque indépendante des dimensions atomiques et des constantes de force. On montre que l'on a très sensiblement  $E_a = 0,055$ .  $D'_{bc}$  ( $E_a$  énergie d'activation,  $D'_{bc}$  énergie de la liaison bc) pour la réaction exothermique  $a + bc \rightarrow ab + c$ , et  $E_a = 0,28$ . ( $D'_{ab} + D'_{cd}$ ) pour la réaction exothermique  $ab + cd \rightarrow ac + bd$ . Ces relations sont vérifiées sur le système  $H_2 + I_2$ . M. BASSIÈRE.

Résonance et réactivité chimique; Polangi M. (Nature, 1943, 151, 96-98).

Variation du mécanisme de réaction avec les conditions de surface dans la réduction des sels d'argent par l'hydroxylamine; James T. H. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 464-468). — L'hydroxylamine est décomposée par BrAg en N<sub>2</sub> et OH<sub>2</sub>, entre pH 10,2 et pH 10,8. Dans les mêmes conditions SCNAg la décompose en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O. Les conditions de surface modifient considérablement la décomposition par SCNAg: l'addition de BrAg ou de IAg accroît la proportion de N<sub>2</sub>O, de même que l'addition de gélatine. Le vieillissement du précipité de SCNAg agit dans le même sens. Les résultats sont expliqués par l'action de l'adsorption sur les vitesses relatives de deux mécanismes en compétition. M. BASSIÈRE.

Théorie quantitative des réactions de précipitation; Teorell T. (Nature, 1943, 151, 696-697).

La précipitation d'un corps polyvalent est effectuée par un corps monovalent. Les résultats théoriques indiquent que la précipitation est maximum quand des quantités équivalentes de produit réagissent. Ceci est en accord avec l'expérience.

C. BÉCUE.

Influence des solvants sur la cinétique des réactions ioniques et le choix de l'échelle de concentrations; Davis H. G. et LAMER V. K. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 585-597). — On met en évidence les difficultés qu'il y a de comparer les constantes de vitesse d'une réaction dans divers solvants. L'emploi d'une échelle de concentrations en fractions molaires conduit à des relations plus simples (plus linéaires) que celles en volumes molaires, généralement adoptées. On discute la généralité et les bases de cette remarque du point de vue de la théorie des cages de Rabinowitch et de la théorie de l'équilibre. On en fait l'application à la cinétique de la réaction bromacétatethiosulfate dans divers solvants, et en déduit un critère pour la distinction des effets de solvant électrostatique et non-électrostatique. On attire l'attention sur l'importance de la constance du produit  $D\theta$  (D, Cte diélectrique) dans la détermination de l'énergie et de l'entropie d'activation. La solubilité du chlorure thalleux dans divers solvants montre qu'il y a d'autres effets de solvant aussi importants que les effets électrostatiques. L'étude de l'extinction de la fluorescence, dont la vitesse est déterminée par la diffusion, conduit à des lois plus linéaires, en fonction de la fluidité, lorsque les résultats sont exprimés en fraction molaire qu'en volume molaire. M. BASSIÈRE.

Influence électrostatique des substituants sur les vitesses de réaction. III. Effet de solvant; Westheimer F. H., Jones W. A. et Lad R. A. (J. Chem. Physics, 1942, 40, 478-485). — En vue d'étudier l'action dus olvant dans l'influence électrostatique des substituants sur les vitesses de réaction, on mesure les première et seconde constantes de saponification du malonate d'éthyle et de l'adipate d'éthyle dans l'eau et dans l'alcool à 80 %, à diverses concentrations. Le rapport de la première à la seconde constante est une mesure de l'influence du groupe substituant chargé sur la vitesse de saponification. Les valeurs observées sont en bon accord avec les prévisions de Kirkwood-Westheimer.

Le mécanisme des réactions faisant intervenir des états électroniques excités. II. Quelques réactions des métaux alcalins avec l'hydrogène; Magée J. L. et Ri T. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 638-644). — Étude de quelques réactions de chimieluminescence et de désactivation des métaux alcalins. La luminescence de Na dans H atomique est adiabatique; on construit par des méthodes semi-empiriques la surface d'énergie potentielle, en accord qualitatif avec les observations. Le système Na\*H<sub>2</sub> intervient dans l'extinction de la raie D de Na par une réaction non adiabatique.

M. BASSIÈRE.

La variation des vitesses de réaction avec la température du point de vue de l'équation de Broensted-Christiansen-Scatchard; AMIS E. S. et Jaffé G. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 646-650). — On montre d'abord qu'il est nécessaire de distinguer dans le terme  $\log k_{\infty}^*$  de l'équation cinétique générale deux composantes: l'une représente la constante de vitesse extrapolée à des conditions standards de température, de constante diélectrique et de concentration, l'autre tient compte de la variation de cette constante avec la température. On calcule ce deuxième terme, qui fait intervenir un potentiel de répulsion non électrostatique entre des molécules très rapprochées, chargées ou non. On vérifie ensuite que le résultat obtenu est en accord avec les données expérimentales. Les forces répulsives entre molécules réagissantes, calculées à partir de la variation de vitesse de réaction en fonction de la température et de la constante diélectrique, sont comparées avec les forces intermoléculaires entre molécules du type gaz rare, telles qu'on les obtient du second coefficient du viriel évalué par Fowler.

M. BASSIÈRE.

La décomposition thermique de la n-buty-lamine; BEACHELL H. C. et TAYLOR H. A. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 106-110). — Sa décomposition est analogue à celle des amines aliphatiques inférieures. Il n'y a aucune indication d'une division de la molécule en éthylène et ammoniac. Le mécanisme semble faire intervenir initialement un radical amino-butyle, qui peut donner naissance à NH<sub>3</sub> par la production d'une imine. Chaleur d'activation 89 kcal.

M. BASSIÈRE,

La décomposition du méthane dans la décharge gazeuse à la température de l'air liquide; YEDDA-NAPALLI L. M. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 249-260). — La décomposition de CH4 donne naissance, dans des conditions variables de décharge, à la température de l'air liquide, à  $H_2$ ,  $(CH_2)_n$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ , par formation primaire probable de CH<sub>4</sub>+, CH<sub>3</sub>+, CH<sub>2</sub>+, CH+. Dans la lueur négative la vitesse de décomposition de CH<sub>4</sub> est proportionnelle au courant et il y a environ 10 molécules décomposées par charge électronique. Dans la colonne positive la proportionnalité au pourant n'est respectée que si la pression et le champ tont constants; il n'y a que 0,2 à 0,6 molécule décomcosée par charge électronique. L'influence des élec-M. BASSIÈRE. trodes est négligeable.

Détermination de l'équation cinétique générale pour la réaction entre des ions et des molécules dipolaires; Amis E. S. et Jaffé G. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 598-604). — Pour obtenir la constante de vitesse de la réaction entre des ions et des dipôles, les auteurs donnent une extension de la théorie de Debye-Hückel de l'atmosphère ionique au cas de dipôles entourés d'ions, en tenant compte de la théorie d'Onsager des moments électriques des molécules dans les liquides; l'équation du potentiel obtenue sert au calcul de la constante de vitesse par la méthode de Christiansen et Scatchard. L'équation est vérifiée sur les données connues relatives à la variation de la vitesse avec la concentration ou avec la constante diélectrique (inversion du saccharose dans divers solvants).

Cinétique de quelques réactions d'équilibre du type RI+ I\*- RI\* + I- en solution alcoolique; Mac Kay H. A. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 702-706). — Les auteurs étudient les réactions du type ci-dessus en utilisant I¹²³ comme élément marqué. Ils donnent une nouvelle méthode d'obtention de I¹²³ et exposent une méthode rapide de travail nécessitée par la courte période de cet élément radioactif (25 mn). Les résultats obtenus sont les suivants: les réactions sont bimoléculaires. La subordination de la constante bimoléculaire de vitesse aux concentrations des réactifs a été déterminée pour l'iodure d'éthyle à 30°. Pour une série d'iodures d'alcoyle on a déterminé les constantes de vitesse et leurs coefficients de température.

Décomposition thermique de la vapeur d'eau oxygénée; Kendall J. (Proc. Roy. Soc. London A., 1946, 185, 207-224). — La décomposition a été étudiée à des pressions inférieures à 1 mm dans un récipient de silice à 80° et de 15° à 140°. Aux basses pressions l'oxygène n'a pas d'influence appréciable sur la vitesse de décomposition, la vapeur d'eau la retarde un peu. La réaction est bimoléculaire par rapport à la pression du peroxyde. Dans une autre réaction, la décomposition précédente était précédée d'une autre de l'ordre de 0,7 pour les fortes pressions. Aux plus fortes pressions l'oxygène et l'azote retardent la décomposition. La chaleur d'activation varie avec la température.

La réaction thermique entre l'hydrogène et l'oxygène. IV. Comparaison entre la réaction thermique et la réaction photochimique; OLDENBERG O. et SOMMERS H. S. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 573-578). — La comparaison des observations récentes permet de conclure que dans les deux cas la réaction en phase gazeuse aux hautes températures est décrite au mieux par la chaîne de Bonhoeffer-Haber.

M. BASSIÈRE.

La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. Cinétique de la troisième limite d'explosion; Heiple H. R. et Lewis B. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 584-590). — La troisième limite d'explosion des mélanges H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (éventuellement en présence de A, He ou N<sub>2</sub>) est étudiée dans des récipients en pyrex recouverts d'un mince film de ClK, entre 530° et 570° C. Les résultats sont en accord avec la théorie de Lewis et von Elbe. L'explosion est précédée par une période d'induction qui tombe à zéro aux hautes pressions. Un tel mécanisme est caractéristique d'une explosion à branchement de chaîne isotherme sur

lequel se superpose, aux basses pressions, une perturbation thermique. On détermine l'énergie d'activation de la réaction  $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$  (33,5 kcal) et l'utilise au calcul de l'énergie de liaison de H-O. (65.3 kcal) et de H-O<sub>2</sub>H (> 69.5 kcal).

M. BASSIÈRE.

Mécanisme de l'oxydation du charbon; Jones R. et Townend D. (Nature, 1945, 155, 424-425). — En dessous de 85º le charbon accumule de l'oxygène et dégage un peu d'oxyde de carbone. Au-dessus de cette température, le composé formé se décompose rapidement et du gaz carbonique se dégage.

C. BÉCUE.

Sur la température d'inflammation d'une surface de charbon léchée par un courant gazeux; CHERNYSHEV A. et LIUBINSKAYA L. (C. R. Acad. Sc. U. R. S. S., 1945, 47, 279-282). — Pour un gaz de composition déterminée arrivant à une température donnée, il existe pour chaque type de charbon un intervalle de températures d'inflammation dans lequel la réaction s'accélère rapidement et aboutit à une inflammation visible du charbon. En modifiant la composition, l'intensité ou la température du courant gazeux on modifie l'intervalle de températures d'inflammation. Cette étude s'applique à la gazéification souterraine du charbon. C. BÉCUE.

Phénomènes suivant la combustion de l'oxyde de carbone : évidence spectroscopique d'une dissociation anormale; GAYDON A. (Nature, 1941, 148, 226). — La combustion de l'oxyde de carbone dans l'oxygène nécessite un réarrangement électronique. L'excès d'énergie de l'oxyde de carbone excité avant ce réarrangement dure une fraction appréciable de seconde en l'absence d'eau. Les molécules de gaz carbonique sont dissociés pour une grande part. C. BÉCUE.

Influence de la vapeur d'eau sur la température des flammes des gaz; DAVID W. et MANN J. (Nature, 1942, 150, 521-522). - Les températures atteintes dans les explosions des mélanges hydrogène-air sont plus élevées quand le mélange est humide.

C. BÉCUE.

Température et énergie latente dans les gaz en combustion; DAVID W. (Nature, 1941, 147, 89). - Étude photographique de la propagation de la flamme et détermination de la température atteinte. C. BÉQUE.

**Explosifs**; Finch G. (Nature, 1941, 147, 501-504). - L'auteur étudie la nature des explosifs, leur sensibilité, les explosifs brisants propulsants et les superexplosifs. C. BÉCUE.

Détonation des liquides explosifs par choc; BOWDEN F., MUCAHY M., VINES R. et YOFFE A. (Nature, 1946, 157, 105). — La présence de très petites bulles gazeuses modifie beaucoup la sensibilité au choc de ces explosifs. L'élévation de température due à leur compression provoque l'explosion.

C. BÉCUE.

Interaction du protoxyde d'azote et de l'hydrogène dans les décharges silencieuses; Joshi S. et DESNMUKH G. (Nature, 1945, 155, 483-484).

Diminution de la fluorescence par l'oxyde azotique; Weil-Malherbe H. et Weiss J. (Nature, 1943, 151, 449). - L'oxygène diminue souvent fortement la fluorescence de nombreux hydrocarbures, l'oxyde de carbone et l'oxyde azoteux sont sans effet, l'oxyde azotique agit comme l'oxygène, son action est réversible, il se formerait des composés instables  $(C_nH_m)NO$  analogues à  $(C_nH_m)O_2$ . C. BÉCUÉ.

Sur un groupe de substances phosphorescentes mixtes, avec des mélanges d'activateurs; Brauer P. (Z. Naturforsch., 1946, 1, 70-78). — L'étude porte sur des substances phosphorescentes à propriétés anormales, constitués par SSr (évent. SCa) activé par un mélange d'activateurs (Sm d'une part, Ce, Pr, Eu, Mn, Pb d'autre part). Les spectres de phosphorescence obtenus par illumination et par chauffage sont complètement différents, Sm+++ intervenant seul dans l'excitation thermique, et l'autre activateur intervenant seul dans l'excitation lumineuse. L'intensité de la phosphorescence par chauffage est plus faible que celle par irradiation, mais la sensibilité à l'extinction de la phosphorescence est accrue. On fait une étude complète de (S.SrEu-Sm) et montre que Sm joue, vis-à-vis de la phosphorescence (par illumination) produite par l'autre activateur, un rôle de poison qui facilite l'extinction de la phosphorescence lors d'une seconde illumination. M. BASSIÈRE.

Confirmations expérimentales de l'augmentation de l'intensité lumineuse d'un produit phosphorescent par l'adjonction successive de plusieurs activateurs; Bouroff P. (C. R., 1944, 218, 970-972). — 1º Le produit-mélange avait pour formule  $14 \text{ (HO)}_2\text{Sr} + 4\text{ S} + 6 \text{ OMg} + 0.6 \text{ (NO}_3)_3\text{Bi}$  $+ 0.3 \text{ NO}_3 \text{Rb} + 0.6 \text{ SO}_4 \text{Na}_2 + 0.6 \text{ SO}_4 \text{K}_2 + 2 \text{ CO}_3 \text{Li}_2$ + 1,2 amidon. Sa couleur était un très beau bleu vert. Les courbes de brillance montrent que l'adjonction successive de NO<sub>3</sub>Rb, CO<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>... au produit phosphorescent initial 14 (HO)<sub>2</sub>Sr + 4 S + 6 OMg + 0,6 (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi augmente d'une part la durée de restitution de la lumière et d'autre part, à temps égaux, l'intensité lumineuse du corps considéré; 2º si on remplace (HO)<sub>2</sub>Sr par CO<sub>3</sub>Ca, celui-ci donne une couleur violette, dont la luminescence augmente par adjonction des mêmes activateurs, le mélange optimum correspondant à: 20 CO<sub>3</sub>Ca + 6,5 S + 1,8  $SO_4Na_2 + 1,05 SO_4K_2 + 20 CO_3Li_3 + 0,8 (NO_8)_3 Bi$  $+ 0.5 \text{ NO}_3 \text{ Rb} + 1.5 \text{ amidon}$ . Y. MENAGER.

Diminution réversible par l'oxygène de la fluorescence des hydrocarbures polycycliques; Weil-MALHERBE H. et WEISS J. (Nature, 1942, 149, 471-472). — La diminution de la fluorescence est produite par la formation de photo-oxydes des hydrocarbures. Ces photo-oxydes ont un faible potentiel d'ionisation. Aux concentrations supérieures les hydrocarbures polycycliques formeraient des dimères.

C. BÉCUE.

Comportement du fer activé dans les solutions de soude; NILSSON G. (Nature, 1946, 157, 586-587).

- Étude de la corrosion du fer en solution sodique et en l'absence de réactifs organiques. L'activation du fer, obtenue soit par électrolyse, soit en mélangeant au fer des fragments de Zn ou d'Al facilite l'attaque, mais la différence de comportement entre fer activé et non activé ne se manifeste qu'au bout de quelques jours. La surface du fer activé prend une apparence gris de plomb, fonce de plus en plus, finissant par se colorer, au bout d'un temps plus ou moins long, en brun rouille. L'addition de substances oxydantes à la solution de soude accélère évidemment ce dernier stade. On peut déceler tout de suite après l'activation la différence entre fer activé ou non, en ajoutant un réactif organique (nitrosoguanidine) ou même une solution alcaline de tartrate de cuivre qui donne un enduit brillant sur le fer activé.

Étude expérimentale des phases intermédiaires de la catalyse. IV. Cinétique et thermodynamique des états intermédiaires dans la décomposition catalytique de l'eau oxygénée; Koboser M. et Galbreich A. (Act. Phys. Chim. U. R. S. S., 1945, 20, 478-502). — Le passage des atomes d'oxygène des molécules de peroxyde sur le catalyseur se fait sans variation d'énergie. Contrairement à  $\Delta H$  et  $\Delta F$ , la variation de l'entropie des complexes intermédiaires peut aller de + 12 à 0. La catalyse de la décomposition de l'eau oxygénée procède par recombinaison intramoléculaire des atomes d'oxygène transportés de l'eau oxygénée sur le catalyseur. La loi d'action de masse se vérifie. En présence d'oxyde de chrome, la réaction se fait par C. BÉCUE. chaîne.

Oxydation par le cuivre en milieu alcoolique; Mystkowski E. (Nature, 1942, 150, 234). — L'oxydation de l'acide ascorbique dans l'alcool absolu est catalysée par le sulfate de cuivre et le complexe sulfate de cuivre-pyridine; elle est ralentie par le chlorure de sodium.

Interprétation de l'effet de dilution de l'ozone dans les actions catalytiques d'oxydation exercées par ce gaz; Briner E. (C. R. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, 1940, 57, 59). — Les réactions se produisent dans les couches superficielles du liquide en présence du gaz; elles relèvent donc de la loi d'adsorption de Freundlich. F. KAYSER.

\* Calcul des équilibres gazeux par la résolution de 2 équations à 2 inconnues; TRAUSTEL S. (Z. Ver. dtsch. Ing., 1944, 88, 688-690).— Description d'un procédé simplifié pratique de calcul deséquilibres de gazéification.

Pseudo-équilibre du gaz à l'eau; Grandval J. (Chaleur et Industrie, 1945, 26, 9-18). — Le gaz à l'eau réel n'est pas en équilibre thermo-chimique et on ne peut définir ce pseudo-équilibre par un glissement sur l'échelle des températures. On remarque que la proportion de vapeur d'eau non décomposée est fonction de la composition des gaz obtenus. L'auteur établit des formules empiriques et définit la réactivité du système comme étant le rapport entre la quantité de chaleur absorbée par la réaction globale réelle et la quantité qui aurait été absorbée dans le cas d'une réaction

théorique. Ces formules permettent le calcul des quantités de chaleur mises en jeu dans la formation du gaz. L'auteur a groupé de nombreuses données expérimentales dans des tables ainsi que les constantes qu'il en déduit.

Énergie de dissociation de l'oxyde de carbone; GAYDON A. et PENNEY W. (Nature, 1942, 150, 406-407). — L'énergie de dissociation est calculée à partir des données spectroscopiques. c. BÉQUE.

Systèmes monovariants et systèmes indifférents; Defay R. et Prigogine I. (Bull. Acad. roy. Belg., 1944, 31, 525-535). — Étude de chimie mathématique. On établit un théorème très général : lorsqu'en parcourant sa ligne monovariante un système à  $\gamma$  phases passe par un point où  $\gamma'$  phases forment un sous-système indifférent, la projection sur le plan (p,T) de la ligne monovariante est, en ce point, tangente à la ligne de Saurel du sous-système (ou même se confond avec elle). Application, comme exemple, à un système-vapeur + liquide  $(OH_0 + SiO_0 + SiO_0 + OK_0)$ 

 $(OH_2 + SiO_2 + SiO_2 \cdot OK_2) + SiO_2 \cdot OK_2 + SiO_2 \cdot OK_2 \cdot 1/2 OH_2).$ \*M. BASSIÈRE.

La troisième loi de la thermodynamique classique; Cross P. C. et Eckstrom H. C. (*J. Chem. Physics*, 1942, **10**, 287-291). — L'auteur écrit la troisième loi sous les formes limites, pour  $T \rightarrow O^{\circ}K$ , suivantes: pour toute phase réelle:

$$\lim_{i \to \infty} \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{x_i, n} = 0$$

et pour tout processus isotherme spontané.

$$\lim \Sigma_{i \vee i} \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,y,ni} \leqslant O$$

L'égalité de signe s'applique aux processus réversibles, l'inégalité aux processus irréversibles. n représente les compositions variables;  $x_i$ , T, y, un groupe d'états variables et v le nombre de composants entrant dans la réaction (positif pour les produits, négatif pour les réactifs).

M. BASSIÈRE.

Nature de l'entropie; CAMPBELL I. (*Nature*, 1943, **151**, 138-139).

Nature de l'entropie; ALLEN H. (Nature, 1943, **151**, 225-226).

Entropie de mélanges saturés liquide-vapeur et la règle de Trouton; Silver R. (Nature, 1945, 155, 274-275).

Relations d'énergie de la surface des solides. I. Énergie de surface du diamant; HARKINS W. D. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 268-272). — Les valeurs suivantes, calculées en fonction de l'énergie de liaison C-C (E<sub>B</sub>), sont longuement discutées. Elles représentent des valeurs maxima: pour la face (111) 1,50.10-9. E<sub>B</sub> (env. 5650 ergs/cm²), pour la face (100) 2,10.10-9. E<sub>B</sub> (env. 9820 ergs/cm²), ce qui correspond à des énergies libres de 5400 et 9400 ergs/cm² respectivement.

Entropie des formes monomères de l'acide formique et de l'acide acétique; Halford J. O. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 582-584). — Application des données récentes au calcul de l'entropie de HCOOH monomère à 25° C sous I atm., compte tenu de l'entropie résiduelle R en 2 pour l'absence d'orientation des liaisons hydrogène dans le cristal. Entropie de HCOOH monomère: 60,0; dimère 83,1. Entropie de CH<sub>3</sub>COOH monomère 70,1. Il est très probable que les propriétés du groupe carboxyle peuvent être décrites avec un seul minimum de potentiel dont la profondeur ni la largeur ne peuvent être déterminées, mais qui ne doit pas gêner beaucoup la rotation du groupe OH.

M. BASSIÈRE.

Remarques sur la modération des titres molaires; Prigogine I. (Bull. Acad. roy. Belg., 1944, 31, 695-699). — On dit qu'il y a modération du titre molaire lorsque l'addition d'un certain nombre de moles du constituant i du système entraîne une réaction chimique qui diminue la concentration de ce constituant. Cette modération a toujours lieu pour un système idéal, et l'on indique à quelles conditions elle a lieu pour un système non idéal.

M. BASSIÈRE.

La force des liaisons carbone-hydrogène et carbone-carbone; Stevenson D. P. (*J. Chem. Physics*, 1942, **10**, 291-294). — A partir du potentiel critique d'impact électronique et des données thermochimiques on obtient les chaleurs de dissociation des réactions dont on déduit les énergies de liaison suivantes: CH<sub>3</sub>-H: 101, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-H: 96, CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>: 82,6 et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 77,6 kcal/mol. M. BASSIÈRE.

Force des liaisons organiques et chaleur de vaporisation du carbone; Boughan E. (Nature, 1941, 147, 542). — La chaleur de vaporisation du graphite en vapeur de de carbone mono-atomique est de 168,8 cal, ce qui diminue la différence entre les valeurs cinétiques et thermochimiques des liaisons du carbone.

C. BÉGUE.

Chaleurs spécifiques et entropies de MoO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>; Seltz H., Dunkerley F. J. et De Witt B. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 600-602). — Les chaleurs spécifiques de MoO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub> sont données pour des températures allant de 65° à 298° K. L'entropie de MoO<sub>3</sub> à 298°, I K est: 18,68  $\pm$  0,3 cal/° et celle de WO<sub>3</sub> est: 19,90  $\pm$  0,2 cal/°. R. BARONNET.

Température et concentration d'équilibre dans le système diméthylaniline-SO<sub>2</sub>; Bright P. R. et Fernelius W. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 637-639).

R. BARONNET.

Application des diagrammes d'équilibre asymétriques à l'étude des systèmes complexes; Ormont B. (Act. Phys. Chim., 1945, 20, 503-524). — Cette méthode est destinée à l'étude de mélanges d'oxydes et de silicates. Ce diagramme présente des droites dont tous les points correspondent à des concentrations égales en un des constituants. On connaît alors la composition du produit quand on a déterminé seulement deux de ses constituants. On déduit du diagramme et de l'analyse la quantité d'impureté.

C. BÉCUE.

#### PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

La photolyse du persulfate; Heidt L. J. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 297-302). — Détermination du rendement photochimique  $\varphi$  de la décomposition de  $S_2O_8$ —par la radiation de  $\lambda=2540$  Å, par comparaison avec  $\varphi$  de l'actinomètre à oxalate d'uranyle. On obtient pour les persulfates de K, Na, NH<sub>4</sub> la même valeur  $\varphi=0.58$ . La réaction n'est donc pas une décomposition de  $S_2O_4$ —ce qui impliquerait une valeur plus basse; la réaction:

$$S_2O_8^{--} + OH_2 + hv \rightarrow 2SO_4H^- + 1/2O_2$$

explique bien l'ensemble des observations. Les ions  $OH^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^-$ ,  $PO_4^-$ ,

L'effet d'un éclairage intermittant sur une réaction en chaîne avec des paliers de rupture de chaîne monomoléculaires et bimoléculaires; RICE O. K. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 440-444). — Étude de l'action d'une lumière intermittante sur une réaction suivant le mécanisme:

$$\begin{array}{cccc} A_2 + hv & \longrightarrow & 2A \\ A + B & \longrightarrow & C + A \\ \hline & 2A & \longrightarrow & produits stables \\ A & \longrightarrow & produits stables \end{array}$$

On montre comment on peut calculer la vitesse de réaction en fonction de la vitesse de pulsation lumineuse, pour différentes valeurs d'un certain paramètre qui dépend des constantes de vitesse individuelles et de l'intensité lumineuse, et qui donne essentiellement l'importance relative des processus bi- et mono-moléculaires de rupture de chaîne. Des graphiques sont donnés qui facilitent le calcul. Les relations peuvent inversement donner les constantes de vitesse des réactions intermédiaires à partir des mesures en lumière intermittante.

M. BASSIÈRE.

Les réactions de l'éthylène photosensibilisé par le mercure; Leroy D. J. et Steacie E. W. R. (*J. Chem. Physics*, 1941, 9, 829-839). — Dans cette réaction il se forme H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>. Le processus initial est:

Les réactions du propane photosensibilisé par le cadmium; STEACIE E. W. R., LEROY D. J. et POTVIN R. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 306-314). — Étude à 310° C des réactions de  $C_3H_8$  et du mélange  $C_8H_8$ ,  $H_2$  sensibilisé par Cd  $(5^3P_1)$ . Produits principaux:  $H_2$  et  $C_6H_{14}$ , un peu des autres carbures saturés. La réaction primaire est Cd  $+ C_3H_8 = CdH + C_3H_5$ . Il y a un plus grand nombre de ruptures de liaisons C-C que dans le cas de la même réaction sensibilisée par Hg.

Photosensibilisation et fluorescence dans les hydrocarbures aromatiques: West W. et Miller W. E. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 849-860). — La décomposition des iodures d'alkyles en solution dans l'hexane est sensibilisée par  $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_8$  et leurs dérivés. Dans ce groupe, le pouvoir sensibilisateur d'une substance à l'égard d'un accepteur est associé au fait que l'accepteur éteint la fluorescence du sensibilisateur. On étudie en détail la décomposition de l'iodure d'éthyle photosensibilisée par le naphtalène, et montre que la sensibilisation et la fluorescence ne sont pas complètement réciproques, car il y a plus de molécules en état de sensibiliser qu'en état de donner de la fluorescence. Tous les faits observés s'expliquent par un transfert d'énergie de résonance par collision entre les molécules de sensibilisateur et d'accepteur. M. BASSIÈRE.

La polymérisation de l'éthylène photosensibilisée par les atomes de cadmium  $5^1P_1$ ; STEACIE E. W. R. et LEROY D. J. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 22-34). — Étude de la réaction de  $C_2H_4$  sensibilisée par la raie de résonance 2288 Å de Cd  $5^3P_1$ . Contrairement à ce qui a lieu avec Cd  $5^3P_1$ , la réaction se produit facilement; elle donne butène, hexène et des oléfines supérieures, et un peu de  $H_2$  et de  $C_2H_2$ . La réaction première est Cd  $(^1P_1) + C_2H_4 = Cd (^1S_0) + C_2H_3 + H$  ou peut-être = Cd  $(^1S_0) + C_2H_4$ . M. BASSIÈRE.

Les réactions de l'éthylène photosensibilisées par le zinc; Habeeb H., Leroy D. J. et Steacie E. W. R. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 261-267). — Avec la raie 3076 Å de Zn la vitesse de réaction de l'éthylène reste très faible. Avec la raie 2139 il y a polymérisation rapide en  $C_3H_6$  et  $C_4H_8$  pratiquement sans  $C_2H_2$ . Le processus initial est  $Zn (4^1P_1) + C_2H_4 \rightarrow ZnH + C_2H_3$ .

M. BASSIÈRE.

La photolyse en chaîne de l'acétaldéhyde en lumière intermittante; Haden W. L. et Rice O. K. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 445-460). — La comparaison de la décomposition photochimique de l'acétaldéhyde avec celle induite par l'azométhane fait conclure à un mécanisme différent dans les deux cas. Pour la photolyse on admet le mécanisme suivant:

- (1)  $CH_3CHO + h\nu \longrightarrow CH_3 + CHO$
- (2)  $CHO + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + CHO$
- (3) CHO + CH<sub>3</sub>  $\rightarrow$  produits stables
- (4) CHO produits stables

Les expériences en lumière intermittante à 200° et 300° C donnent les constantes de vitesse  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  et les énergies d'activation respectives 2,6, 11,3, 7,8 kcal.  $k_2$  et  $k_3$  sont en accord avec les nombres de collisions

multipliés par un facteur d'Arrhénius convenable. Il ne semble pas qu'il y ait d'orientation mutuelle des molécules. La réaction (4) sé fait sur la paroi,  $k_4$  est de l'ordre des chocs sur la paroi multipliés par le précédent facteur. Remarques sur la diffusion des radicaux derrière la région illuminée.

M. BASSIÈRE.

La photolyse de l'acétone en présence de mercure; Saunders K. W. et Taylor H. Å. (J. Chem. Physics, 1941, 9, 616-625). — Étude de la décomposition de l'acétone dans la région 2600-2900 Å, entre 100° et 275° C, en présence de Hg liquide et vapeur et de mercure diméthyle. On met en évidence des radicaux de mercure méthyle, plus stables que l'on pensait.

M. BASSIÈRE.

Dénombrement des radicaux alkyles libres. Application à la photolyse de l'acétone; Feldman M. H., RICCI J. E. et BURTON M. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 618-623). — Le plomb d'un miroir est transporté suivant la méthode de Paneth; le plomb alkyle est récolté et le Pb y est dosé par une microméthode. On calcule le nombre de radicaux libres en admettant que le Pb est transporté sous forme de PbR<sub>4</sub>. Application à la photolyse de l'acétone par 2537 Å. La différence entre les vies moyennes des radicaux libres à 45° C (1,1.10-2 s) et 100° C (8.10-3 s) est expliquée par l'instabilité du groupe acétyle. La concentration réelle en groupes méthyles libres du gaz est estimée à 2.10-3 mol. % immédiatement après la zone irradiée. M. BASSIÈRE.

La photolyse de l'azométhane en présence d'hydrogène; Taylor H. A. et Flowers R. G. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 110-115). — Entre 20° et 200° C, la photolyse de  $\mathrm{CH_3N}=\mathrm{NCH_3}$  donne  $\mathrm{C_2H_6}$  à une vitesse qui ne dépend pas de la concentration en  $\mathrm{H_2}$ . Aux basses températures, il y a formation de  $\mathrm{CH_4}$ ; mais cette formation est diminuée par la présence de  $\mathrm{H_2}$ . Les réactions s'expliquent par un mécanisme faisant intervenir  $\mathrm{CH_5}$ . Ce même mécanisme peut expliquer, au moins qualitativement, la décomposition du mercure diméthyle. La formation de  $\mathrm{CH_4}$  à partir des radicaux  $\mathrm{CH_3}$  ne résulte pas d'une réaction  $\mathrm{CH_3} + \mathrm{H_1} \longrightarrow \mathrm{CH_4} + \mathrm{H}$ ; une réaction telle que  $\mathrm{CH_5} + \mathrm{CH_3} \longrightarrow 2\mathrm{CH_4}$  est possible.

M. BASSIÈRE.

Fluorescence de l'anthracéne en présence de naphthacène; Ganguly S. (Nature, 1943, 151, 673). — Les molécules d'anthracène absorbent facilement l'énergie lumineuse et provoquent la fluorescence du naphthacène. Le phénomène est analogue avec le chrysène comme solvant. Des solutions alcooliques de naphthacène et d'anthracène ont été préparées, on ne remarque pas de variations appréciables de l'intensité des bandes de fluorescence d'un de ces corps dues à la présence de l'autre. Les spectres d'absorption confirment ces résultats.

Effets de la lumière sur le chlore soumis à une décharge électrique, influence de l'intensité et la fréquence; Joshi S. et Deo P. (Nature, 1943, 151, 561).

Photoréaction avec un coefficient de température négatif; Weber K. et Asperger S. (Nature, 1946, 157, 373-374). — On explique ce phénomène en supposant qu'un équilibre chimique intervient avant la réaction déterminant la vitesse. Une élévation de température déplace cet équilibre dans un sens tel que la concentration d'un des composants diminue. Ceci se vérifie dans les oxydations du glycérol et de l'éthylèneglycol par le bichromate de potassium.

C. BÉCUE

Transfert d'énergie intramoléculaire. La fluorescence des complexes d'europium; Weissman S. I. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 214-217). — Les lignes caractéristiques de la fluorescence de l'ion Eu sont excitées dans certains composés organiques d'Eu par de la lumière absorbée seulement dans la partie organique de la molécule. L'efficacité de l'excitation varie grandement avec la nature du composé, la température et le solvant. Dans les conditions optima (composé covalent à la température de l'air liquide) le rendement quantique est voisin de l. Il semble qu'il y ait toute une gradation de l'efficacité du transfert d'énergie lorsqu'on passe des composés covalents aux composés ioniques.

M. BASSIÈRE.

Orientation des molécules produite par photochimie dans des solvants solides; Lewis G. N. et BIZELEISEN P. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 520-526). — Le dichroïsme permanent trouvé par Lewis et Lipkin quand on irradie des substances dans un solvant solide, est étudié pour vérifier la direction des axes optiques des molécules irradiées et de leurs produits photochimiques. Dans toutes les molécules conjuguées, qui ont une grande extension dans une direction seulement, cette direction est celle des oscillations électroniques dans l'état excité, pour les molécules génératrices et les molécules produites. Dans ce cas on trouve les benzidines substituées et leurs ions positifs. L'orientation est alors normale: les substances produites montrent un maximum d'absorption avec direction de la lumière polarisée parallèlement à celle de la lumière excitatrice. Dans les autres cas illustrés par le bleu de Wurster l'absorption maxima est observée quand la lumière polarisée excitatrice et la lumière polarisée mesurée ont des directions' perpendiculaires: l'orientation est alors anormale. La diphénylamine et la méthyldiphénylamine de structure semblable ont des effets d'orientation différents: anormal dans le premier, normal dans le second. Les nitriles de nombreuses matières colorantes du type vert malachite donnent une orientation normale. Les orientations maxima sont calculées dans de nombreux cas et les valeurs sont comparées aux valeurs expérimentales.

R. BARONNET.

Le mécanisme des processus provoqués par des atomes excités. I. La désactivation du sodium excité; Laidler K. J. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 34-42). — Tracé des surfaces d'énergie potentielle d'un certain nombre de processus faisant intervenir le

niveau P2 de Na. La désactivation par des atomes Na est rare et peu efficace; leur action est en général de stabiliser un complexe désactivé (un composé polaire) qui se décompose finalement en un atome désactivé et un produit excité (par vibration). L'état activé peut être soit au haut de la barrière d'énergie de rotation, soit à un point de croisement de'la surface potentielle par la courbe d'énergie du composé polaire. La théorie se trouve en accord avec les sections efficaces de désactivation. La désactivation est de nature physique, l'énergie sè retrouvant principalement sous forme d'énergie de vibration, et partiellement d'énergie de translation et de rotation. En présence de molécules d'hydrogène ou d'hydrocarbures saturés la désactivation est moins intense qu'en présence d'hydrocarbures non saturés, qui peuvent interagir par leur groupe non saturé avec les atomes Na. Étude de la désactivation par Na, H, H2, les molécules halogènes et hydrocarbonées. - II. Photosensibilisation par le mercure et le cadmium excités; ID. (Ibid., 1942, 10, 43-50). — Extension des résultats précédents aux états de singlet et de triplet de Hg et Cd, en présence de H<sub>2</sub> et d'hydrocarbures. Avec la molécule d'hydrogène, la désactivation purement physique est empêchée par la conservation des moments de spin, et la dissociation se fait par l'intermédiaire d'hydrures métalliques. Ils sont produits finaux pour Hg 3P0 et Cd <sup>3</sup>P<sub>1</sub> et <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, mais prennent tout de suite naissance avec Hg 3P1 et avec les états de singlets. La désactivation par passage à un état métastable est en général peu efficace. Avec les hydrocarbures saturés il y a séparation d'un atome H. Avec les non saturés il y a formation d'une molécule excitée (énergie de vibration avec les singlets, états électroniques avec les triplets). Étude des réactions subséquentes avec les oléfines excitées. M. BASSIÈRE.

Du miroir d'argent de Drayton et Liebig à la couche sensible de gélatino-bromure; Dony-Hé-NAULT O. (Bull. Classe Sciences, 1943, 29, 145-153). -L'étude de la corrosion du miroir d'argent a montré que l'agent corrodant est le O2 actif de O2H2 engendré par l'autoxydation de certaines résines synthétiques; la lumière joue un rôle actif dans cette corrosion. De même la couche de gélatino-bromure montre une sensibilité extrême à l'action de O2H2. Le miroir d'argent peut donc servir à déceler l'autoxydabilité des corps organiques, en particulier des résines, et, recouvert d'une couche de substances organiques choisies, il constitue un véritable système photographique. Les antioxygènes de Moureu se comportent comme des retardateurs de la corrosion de Ag et sont par conséquent d'excellents protecteurs du miroir.

Y. MENAGER.

Cinétique et mécanisme du développement photographique. II. Cinétique du développement de la couche photographique (une nouvelle équation pour la cinétique de la formation des grains dans les réactions topochimiques); Bognard Ch. (Act. Phys. Chim. U. R. S. S., 1945, 20, 441-458).

#### SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Expériences sur la semi-perméabilité; Jung C. (C. R. Soc. phys. et Hist. nat. Genève, 1941, 58, 100). — L'urée diffuse à travers les membranes de cellophane utilisées (mais lentement), le glucose non.

F. KAYSER.

Le système binaire gaz carbonique-eau sous pression; Wiebe R. (Chem. Reviews, 1941, 29, 475-481). — L'auteur donne les résultats obtenus entre 12° et 100° C et pour des pressions comprises entre 25 et 700 atmosphères. La composition des phases est donnée par une équation empirique.

H. RICHET

Influence du pH et des sels sur la solubilité de l'oxalate de calcium; Hoover A. et Wyesinha G. (Nature, 1945, 155, 638). — La solubilité de l'oxalate de calcium est peu modifiée par les acétates entre pH 2,72 et pH 7,26 et par les borates entre pH = 8,40 et pH = 10,56. En présence de phosphates elle diminue entre pH = 1,56 et pH = 6,16 puis croît rapidement jusqu'à pH = 8,2. C. BÉCUE.

Tension superficielle et dimensions moléculaires; Bidler A. et Smith J. (Nature, 1941, 148, 566).

Loi de variation de la tension superficielle avec la température; Mezger E. (C. R., 1946, 222, 948-509). — Si on considère une transformation qui amène une molécule de l'intérieur d'un liquide sur la surface libre et si U et A sont les variations d'énergie interne et d'énergie libre afférentes à une molécule, la formule d'Helmholtz peut s'écrire:

$$\frac{A}{T} = -\int \frac{U}{T^2} dT + Constante$$

Si on développe u en série et si on intègre, on obtient :

$$A = U_0 + aT - \alpha T \varepsilon T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \dots$$
et 
$$\frac{dA}{dT} = a - \alpha - 2\beta T - \frac{3}{2} \gamma T^2 - a \varepsilon T \dots$$

 $\frac{dA}{dT}$  est la variation d'entropie, si on admet qu'au zéro absolu le désordre moléculaire est le même à l'intérieur du liquide et sur la surface libre, la variation d'entropie est nulle:

$$\frac{d\mathbf{A}}{d\mathbf{T}} = \mathbf{O}$$
 et on a:  $U = U_0 + \beta \mathbf{T}_2$   $A = U_0 - \beta \mathbf{T}_2$ 

A est le travail nécessaire pour porter une molécule de l'intérieur du liquide sur la surface libre, γ la tension superficielle et s la surface occupée par une molécule sur la surface libre,

$$\gamma s = A = U_0 - \beta T_2$$

si les molécules avaient la même répartition spaciale sur la surface libre et à l'intérieur du liquide, la surface occupée par l'une d'elles sur la surface libre serait égale à  $s=r^2$ , r étant tel que  $v=Nr^3$ , v étant le volume occupé par une molécule-gramme et N le nombre d'avogadro, par suite:

$$\gamma U^{2/3} = (U_0 - \beta T^2) N^{2/3}$$

Si l'on veut tenir compte d'une répartition spaciale différente, on peut écrire:

$$s = \frac{(U^{4/3} - l)^2}{N^{2/3}}$$
 par suite :  $\gamma = \frac{(U_0 - \beta T^2)N^{2/3}}{(U^{4/3} - l)^2}$ 

Le nombre des constantes peut être diminué, si on considère que la tension superficielle doit être nulle au point critique, on déduit:

$$\beta=rac{U_0}{Tc^2}$$
 d'où  $\gamma=rac{U_0N^{2/3}(1- heta^2)}{(v^{4/3}-l)^2}$   $heta$  etant la température réduite

Cette formule fondamentale a été vérifiée par l'expérience, elle donne des résultats satisfaisants.

G. BULTEAU.

Viscosité des solutions des constituants amylose de l'amidon; Foster J. F. et Hixon R. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 618-622). — Les viscosités des solutions d'amylose de divers amidons dans l'éthylène diamine ont été déterminées. Les relations entre la viscosité et la concentration des solutions met en évidence la constitution linéaire des amylases.

R. BARONNET.

Action de la lumière sur la cellulose; Montonna R. et Winding C. (Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 214-216). — Étude des relations existant entre la viscosité et la concentration des solutions d'acétate de cellulose. L'équation  $\eta_2 = 1 + Kc + K_1c_2$  ou K et  $K_1$  sont des constantes permet de calculer la viscosité des solutions diluées d'acétate de cellulose. Ils décrivent en outre une méthode facile et rapide pour obtenir la viscosité spécifique limite des solutions  $(\eta)$ , définie par l'équation:

$$[\eta] = \frac{\lim}{G \to 0} \left( \frac{\eta r - 1}{G} \right)$$
G. BULTEAU.

La diffraction des rayons X par les mélanges de benzène et de cyclohexane liquides; EISENSTEIN A. et GINGRICH N. S. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 195-199). — L'étude est effectuée par la méthode photographique et par la méthode du compteur de Geiger. On ne peut mettre en évidence aucune des pointes de structure fine obtenues par Bell et Davey.

M. BASSIÈRE.

Propriétés physiques des solutions de lactates de sodium, de potassium et d'ammonium; Dietz A. A., Degering et Schopmeyer H. H. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1444-1447). — Pendant plusieurs années, les solutions de lactate de sodium et de potassium ont été utilisées à la place du glycérol. Les

auteurs ont étudié les propriétés optiques des solutions de lactate de sodium de potassium et d'ammonium. Les densités, indice de réfraction, viscosité, points d'ébullition et de solidification, tension superficielle, ont été déterminés sur des solutions dont les concentrations en acide sont comprises entre 1 et 90 %.

G. BULTEAU.

Mélanges binaires de liquides; Keyes D. (Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 1019-1021). — L'emploi d'un troisième composant pour améliorer la distillation fractionnée de mélanges binaires a été étudié. Cette méthode a été appliquée à la séparation de deux hydrocarbures de points d'ébullition voisins. L'auteur indique une méthode pour déterminer le produit à ajouter à un mélange binaire donné. C. BÉCUE.

#### ÉLECTROCHIMIE

Rayon ionique du cuivre divalent; Goldschmidt V. et Wells A. (*Nature*, 1946, **157**, 192-193).

Mélanges de sels fondus comme solutions ioniques; Temkin M. (Act. Phys. Chim. U. R. S. S., 1945, 20, 412-420). — Quand il se forme une solution ionique parfaite de sels fondus purs la chaleur de mélange est nulle et la variation d'entropie est uniquement déterminée par le nombre de permutations possibles des anions et des cathions. L'activité d'un sel faisant partie d'une solution ionique parfaite est égal au produit des fractions ioniques des ions qui se forment. L'auteur définit le coefficient d'activité et étudie les activités de chaque ion. C. BÉQUE.

, Propriétés électrolytiques des sels d'ammonium quaternaires à chaîne paraffinique; Scott A. B. et Tartar H. V. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 692-698). — On décrit une cellule de conductance construite spécialement pour les basses concentrations. Les mesures 'des conductances des solutions aqueuses des bromures de butyl-, hexyl-, octyl-, décyltriméthyl-ammonium ont été faites à 25°, 40°, 60°. Celle du bromure d'hexadécyltriméthylammonium et de l'éthylbenzène p-sulfonate de Na ont été éxécutées à 25°. Les 4 bromures de triméthylammonium les plus condensés en carbone forment des micelles mais pas en dessous d'une certaine concentration critique.

R. BARONNET.

La variation avec la température des nombres de transport du chlorure de sodium en solution aqueuse; Allgood R. W. et Gordon A. R. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 124-126). — Nombres de transport de ClNa entre 15° et 45° C, pour des concentrations inférieures à 0,1 n. Les résultats sont en accord avec ceux de Longsworth. La fonction  $t^0_+$  de Longsworth varie bien linéairement avec la concentration pour les solutions les plus diluées, ce qui permet l'extrapolation à la dilution infinie, mais s'écarte de la linéarité dans les solutions plus concentrées. Avec les résultats concernant ClK, on calcule les mobilités ioniques pour toute la gamme de températures.

M. BASSIÈRE.

La conductibilité et les mobilités ioniques des solutions aqueuses de chlorure de potassium et de chlorure de sodium entre 15° et 45°; Gunning H. E. et Gordon A. R. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 126-131). — Conductibilité des solutions aqueuses de ClK et ClNa à 15°, 25°, 35°, 45°, pour des concentrations entre 0,0005 et 0,01 n. Les résultats sont bien représentés par la formule d'Onsager-Shedlovsky. La mobilité de l'ion Cl obéit à la règle d'indépendance de Kohlrausch. Tableau des mobilités ioniques et

des conductibilités et des coefficients de température pour les concentrations étudiées. M. BASSIÈRE.

L'élimination des erreurs dues à la polarisation des électrodes dans les mesures des constantes diélectriques des électrolytes; Shaw T. M. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 609-617). — L'auteur discute les conditions d'application des méthodes de Oncley (J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 1115) et de FRICKE et Curtis (J. phys. Chem., 1937, 41, 729). Il propose une méthode dérivée de celle d'Oncley permettant d'opérer à de plus fortes concentrations en électrolyte. Application à des solutions de glycine et de divers électrolytes. Possibilité d'emploi de la méthode dans le cas où la constante diélectrique varie avec la fréquence.

M. BASSIÈRE.

Propriétés électrolytiques des solutions aqueuses d'octane sulfonate d'octyltriméthylammonium et de décane sulfonate de décyltriméthylammonium; Scott A. B., TARTAR H. V. et LINGA-FELTER E. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 698-701). Ces sels sont préparés à partir des bromures d'alcoyltriméthylammonium et des sulfonate de Na correspondant. Par exemple le décane sulfonate de décyltriméthylammonium est préparé comme suit: le décane sulfonate d'Ag précipité d'une solution du sel de Na par NO3Ag est lavé à l'eau glacée et dissous dans l'alcool bouillant. Cette solution est titrée par une solution alcoolique de bromure de décyltriméthylammonium en présence de Cr2O2K2 comme indicateur. Après séparation de BrAg l'alcool évaporé laisse le décane sulfonate de décyltriméthylammonium qui est recristallisé de l'eau. Rendement: 90%. Les mesures ont été faites pour montrer que ces sels forment des micelles légèrement conductrices à des concentrations bien en dessous de celles des sels correspondants à longue chaîne, seuls. Ces micelles porteraient une charge électrique voisine de l'unité. R. BARONNET.

La conductance des solutions aqueuses du perchlorate de magnésium; Van Rysselberghe P. et Mac Gee J. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 737-738). — Il s'agit des conductances des solutions aqueuses mesurée à 25°. R. BARONNET.

Potentiel de piles de concentration d'argent avec des liquides de faible constante diélectrique; GEMANT.A. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 723-730). — On cherche, par des mesures de f.e.m., à obtenir des renseignements sur la nature et le comportement des ions présents dans les liquides de faible constante diélectrique. On utilise des piles de concentration Ag et Ag-ClAg dans des liquides de constante diélectrique

inférieure à 2,6 et à conductivité très faible (10-11 mho/cm). De ces expériences, et des mesures de conductivité des solutions employées, on déduit les valeurs approchées des constantes de dissociation et des nombres de transport électrochimique des électrolytes pour diverses combinaisons électrolyte-solvant On conclut que les ions responsables du transport du courant dans les différents solvants étudiés sont de dimensions moléculaires.

M. BASSIÈRE.

Sur les variations du potentiel d'électrode du palladium hydrogéné; Bénard J. (C. R., 1944, 218, 967-968). — Les changements de structure cristalline des électrodes de Pd saturées de H2 (Ibid., 1944, 218, 915) permettent d'interpréter les variations du potentiel d'une électrode de Pd constituant la cathode d'une cellule électrolytique à anode de Pt. Les potentiels inférieurs à 0,01 V sont spécifiques de la phase B: la teneur en H<sub>2</sub> s'appauvrit superficiellement par repos jusqu'à la teneur minimum compatible avec β et qui correspond à un potentiel + 0,01 V. Si on répète le chargement, H2 pénètre en profondeur et l'électrode prend finalement le potentiel - 0,24 V d'une électrode à H<sub>2</sub> stable. L'atteinte rapide de cette limite dans le cas de feuilles minces de Pd montre que l'évolution de E après chargement partiel doit être attribuée à la diffusion interne et non à une dépolarisation. Des électrodes massives saturées possèdent le potentiel + 0,01 V correspondant à β stable à l'air; à l'abri de l'air, ce potentiel évolue d'abord vers — 0,24 V par diffusion de H2 vers les couches profondes, puis vers des valeurs comprises entre + 0,01 et + 0,30 qui correspondent sans doute à la phase a.

Y. MENAGER.

Potentiel d'électrode standard et potentiel de décomposition des solutions dans l'ammoniac liquide; PLESKOV V. (Act. Phys. Chim. U. R. S. S., 1945, 20, 578-587). — Les faibles valeurs du potentiel de décomposition de l'ammoniac sont dues à la faible valeur de son énergie libre de formation. La position du potentiel de l'azote explique les particularités des solutions dans l'ammoniac. Les sels des métaux lourds y sont thermodynamiquement instables. Il doit se décharger dans la plupart des cas des ions NH<sub>2</sub>+ à l'anode. L'azote se dégage alors. Les valeurs élevées au potentiel de décomposition sont dues au survoltage provenant du processus anodique.

C. BÉCUE.

Termes chimiques: « oxydation », « acide » et « base »; Bailey K. et Werner A. (Nature, 1944, 154, 486). — Les auteurs indiquent les définitions successives de ces termes et les difficultés qui s'en suivent.

Électrochimie de l'uranium; HEAL H. (Nature, 1946, 157, 225). — L'auteur étudie les différents potentiels d'oxydo-réduction de l'uranium.

C. BÉCUE.

La liaison hydrogène et son influence sur la force de l'acide; Jenkins H. (Nature, 1943, 151, 561-562). — L'auteur étudie la force de l'acide salycilique et de l'acide 2.6-dihydroxybenzoîque et l'explique par l'hypothèse de la résonance mécanique quantique.

C. BÉCUE.

Propriétés thermodynamiques des solutions d'acide sulfurique et leurs rapports avec la force électromotrice et la chaleur de réaction des batteries d'accumulateurs au plomb; CRAIG N. et VINAL G. (Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1940, 24, 475-490). — La chaleur de réaction dans un accumulateur implique des réactions sur chaque plaque et des modifications de l'entropie de la solution, ces variations sont fonction de la concentration en acide. Les nouvelles valeurs calculées pour l'entropie ont permis une détermination plus rigoureuse de la chaleur de réaction basée sur des données thermochimiques. L'accord est satisfaisant avec les données électrochimiques. L'entropie et les volumes partiels molaires sont évalués, ainsi que la force électromotrice et le coefficient de température. C. BÉCUE.

Méthode de mesure du pH dans les bains de dépôt électrolytique de cyanures alcalins; THOMP-SON M. (Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1940, 24, 423-434). — Il est difficile d'appliquer aux bains alcalins la méthode électrométrique ou colorimétrique à cause de l'erreur variable due à la force ionique de la solution. Des mesures comparatives ont été effectuées sur des solutions alcalines avec une électrode à hydrogène, une électrode de verre et des indicateurs colorés. Les erreurs varient de 0,5 à 1,5 suivant le pH et la concentration en sel de la solution. Les corrections de lecture ont été déterminées pour les cyanures en supposant que les forces ioniques sont les mêmes pour chlorures et cyanures alcalins car l'électrode de platine ne peut être employée avec ceux-ci.

Production d'hydrate de nickel par électrolyse d'une solution de sulfate; NICOL A. (C. R., 1946, 222, 1034-1035). — L'auteur a électrolysé des solutions de sulfate de nickel ayant des normalités de n à n/1000. L'intensité était voisine de 10 mA et l'hydrate dissous était dosé par conductibilité. Le rendement maximum est obtenu pour la concentration n/10. (Rendement faradique 90 %.)

#### MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Extraction des métaux des minerais; Hayward C. R. (J. Chem. Educ., 1943, 20, 29-32). — L'auteur fait une étude détaillée de la position des gisements métallifères aux États-Unis et donne le principe de la métallurgie des principaux métaux utilisés industriellement. G. BULTEAU.

Récupération des métaux; Hartley H. (Nature, 1942, **150**, 594-597).

Alliages photo-électriques à base de métaux alcalins; Sommer A. (Nature, 1941, 148, 468). — Les alliages les plus sensibles sont ceux du bismuth ou

de l'antimoine avec le césium ou le rubidium. Le meilleur rendement photoélectrique est obtenu avec SbCs<sub>2</sub>. Cet alliage est un semi-conducteur.

C. BÉCUE.

Métallurgie des poudres; étude du kovar concentré; Thienchi N. (C. R., 1946, 222, 1046-1047). — On utilise souvent le kovar comme alliage se soudant à certains verres. Cet usage peut être amplifié. L'auteur a étudié en détail cet alliage: composition (29 % Ni, 17 % Co, 0,2 % Mn, Fe 53,8 %), densité (8,3), méthodes de préparation et diagrammes Debye-Scherrer.

Sur la cinétique de la transformation ordredésordre dans Cu<sub>3</sub>Au; Siégel S. (J. Chem. Physics, 1940, 8, 860 866). — La valeur du module d'élasticité S<sub>11</sub> est prise comme indicateur pour suivre la vitesse de transformation ordre-désordre de AuCu<sub>3</sub>. Le temps de relaxation diminue rapidement au-dessous de la température critique, et passe par un minimum enxiron 20° en dessous de cette tempérture (386°,8 C pour l'ordre, 388°,0, C pour le désordre).

M. BASSIÈRE.

« Cristaux stimulés » et formations jumelles dans l'aluminium; Burgers W. (Nature, 1946, 157, 76-77). — Des micrographies montrent l'existence de cristaux pointus développés vers le bord de cristaux plus gros qui auraient « stimulé » leur formation. Ces cristaux ont un plan de cristallisation commun. Leurs vitesses de croissance sont différentes.

C. BÉCUE.

Gamma-radiographie; (Nature, 1943, **151**, 424-425).—Le conférencier expose comment cette méthode complète l'analyse aux rayons X, il indique la technique employée et les applications à l'étude des métaux lourds et aux essais de coulée. C. BÉQUE.

Étude aux rayons X de métaux susceptibles de vieillissement; Van Reizen L. (Nature, 1946, 157, 371). — Les rayons X permettent d'apprécier la distortion du réseau des métaux travaillés à froid et de suivre leur vieillissement. Le cuivre a été notamment étudié. Il n'y a pas à la fois fort élargissement des raies et forte diminution de l'intensité.

Étude aux rayons X de la nature du travail à froid des métaux; Stokes A., Pascoe K. et Lipson H. (Nature, 1943, 151, 137). — L'effet d'élargissement des raies des diagrammes est dû à la petite taille des cristaux ou aux variations des paramètres cristallins. Ces causes produisent des effets différents en fonction de l'angle de réflection on peut donc les distinguer par l'analyse aux rayons X. Application à des échantillons de cuivre.

Structure striée des alliages durcis par vieillissement; Guinier A. et Jacquet P. (Nature, 1945, 155, 695). — Dans les alliages aluminium-cuivre et cuivre-glucinium les strie ssont parallèles à l'intersection de certains plans (110) avec la surface examinée. Ceci est dû au rassemblement du métal précipité le long de ces plans. — C. BÉCUE. Structures du thallium; Lipson H. et Stokes A. (Nature, 1941, 148, 437). — A la température ordinaire le thallium est hexagonal. Les photographies obtenues au-dessus de 230° ne sont pas satisfaisantes. Une photographie obtenue à 262° montre que la structure est cubique centrée. C. BÉCUE.

Structure du cobalt; Edwards O., Lipson H. et Wilson A. (Nature, 1941, 148, 165). — Les spectres de poudre du cobalt hexagonal ne sont pas formés uniquement de raies fines. Ceci s'explique par des erreurs dans l'assemblage haxagonal compact qui peut passer de la forme ABAB... à CBCB... ou ACAC...

C. BÉCUE.

Diffusion et structure dans le système palladium-hydrogène; Chaudron G., Bénard J. et MICHEL A. (C. R., 1944, 218, 913-915). — On a opéré une série d'électrolyses de durées croissantes avec des fils de Pd de 0,5 mm de diamètre immergés dans une solution sulfurique n, et étudié ensuite la structure cristalline des fils par les diagrammes aux rayons X. La saturation du métal comporte trois phases: 1º pénétration de H2 dans Pd avec maintien de la structure de celui-ci (a), passage du paramètre de 3.882 à 3.885 Å, et apparition simultanée des raies peu intenses d'une nouvelle phase (β); 2º la saturation en α étant atteinte, développement en profondeur de β, qui ne diffère de α que par la valeur plus grande du paramètre; 3º pénétration de H2 dans la structure β, dont le paramètre passe de 4,010 à 4,045 Å. Au point de vue de la stabilité de ces structures à la température ordinaire, deux cas sont à distinguer: 1º quand le métal est chargé à saturation,  $\beta$  (4,04,  $\lambda_0$ ), stable à l'abri de l'air, se transforme par combustion superficielle lente en  $\beta$  (4,010 Å); 20 quand le métal n'est que partiellement chargé, il y a toujours transformation de β en α. Y. MENAGER.

Adhésivité des métaux lubrifiés; Bonden F. et Moore A. (Nature, 1945, 455, 451-452). — Les essais ont été effectués avec des échantillons de cuivre sur l'acier et le platine. C. BÉCUE.

Effets thermiques dans les transformations des métaux; Powell (Nature, 1941, 148, 58-59). — L'auteur passe en revue les transformations du fer, les travaux de Tammann, de Bragg et de Williams et les déterminations de chaleurs spécifiques. Il indique les modifications du réseau observées avec Cu<sub>3</sub>Au et Ni<sub>3</sub>Fe. — C. BÉCUE.

La cohésion des métaux; Bragg L. (Rev. Métallurgie, 1945, 42, 187-194). — L'auteur rappelle les phénomènes accompagnant les déformations des métaux dans les essais de cisaillement de rupture, etc. et l'influence de l'écrouissage et de la taille des cristaux. Première loi : dans un cristal le glissement d'un plan sur un autre peut seulement se produire sur des distances multiples de l'intervalle d'atomes voisins. La résistance au cisaillement du métal est donc proportionnelle à la distance entre atomes et inversement proportionnelle à la dimension du cristal. Ainsi s'expliquent les résultats de l'écrouissage. D'autre part le mouvement de glissement n'a pas lieu simultanément sur l'ensemble du plan, mais se propagerait le

long du plan. Une représentation de ces faits est possible avec des couches de bulles de savon. On note l'absence de couche amorphe aux joints des cristaux. L'auteur détermine les conditions de glissement et explique l'effet Bauschinger et l'effet des impuretés.

Sur la fragilité de l'aluminium après coulée; JOLIVET H. et ARMAND M. (C. R., 1946, 222, 946-948). - L'étude de la fragilité à chaud de l'aluminium renfermant de faibles teneurs en fer et en silicium ne permet pas de mettre en évidence une fragilité notable jusqu'au point de fusion du métal pur. Des essais ont été faits permettant de mettre en évidence la fragilité qui peut exister dans le métal immédiatement après sa solidification. Le métal liquide porté à une température de 800° C est coulé dans une lingotière métallique prismatique, chauffée à 650°. La fragilité est appréciée par l'aspect de l'éprouvette après pliage à 90°. Les essais ont porté sur des compositions à teneurs variables en impuretés et ont comporté diverses conditions de solidification. G. BULTEAU.

Modifications intergranulaires dans un alliage de fer; Wood E. et Harrison S. (Nature, 1941, 148, 286-287). — L'attaque intercristalline est produite par du mercure provenant d'un lubrifiant. L'étude microscopique de la fracture montre une première zone due à l'attaque intercristalline et une deuxième due à la fatigue.

C. BÉCUE.

Un nouveau type de déformation plastique des métaux; Orionan E. (Nature, 1942, 149, 643). — L'étude porte sur des fils monocristallins de zinc et de cadmium. La déformation se fait par glissements de lamelles cristallines les unes sur les autres et les dislocations sont concentrées sur des plans de rupture (« kinking »).

C. BÉCUE.

Propriétés mécaniques des solides; Andrade E. (Nature, 1941, 148, 520-525). — Conférence sur la résistance mécanique des solides. L'auteur rappelle les conditions générales et l'importance des fissures. Il étudie les monocristaux et les métaux sous la forme de monocristaux et à l'état polycristallin.

C. BÉCUE.

Chaleur spécifique du tantale supra-conducteur; Mendelssohn K. (Nature, 1941, 148, 316-317).

— Les discontinuités dans la résistance électrique, l'induction magnétique et la chaleur spécifique ont lieu à la même température, 4°,4 K. c. BÉCUE.

Recherches sur le mécanisme de la fragilité de décapage de l'acide. II. Comportement l'hydrogène introduit dans l'acier extra-doux recuit par électrolyse ou par attaque acide; BASTIEN P, (Rev. Métăllurgie, 1945, 52, 205-217).

Recherches sur la corrosion des métaux par le méthanol; GUILLEMIN A. (Ann. Chimie, 1944, 19, 145-201). — I. Corrosion des métaux usuels par H.CH<sub>2</sub>OH à température ordinaire en présence d'eau ou des produits d'oxydation: HCH<sub>2</sub>OH pur anhydre attaque Pb, Sb, Al et Sn; CH<sub>3</sub>OH + 20 % d'eau

n'attaque plus Al et Sn, protégés par une couche superficielle d'oxyde, attaque Sb comme précédemment, moins Pb à cause de la formation d'hydroxyde insoluble, attaque en outre Zn, Cd, Fe et Co;  $\mathrm{H.CH_{2}.OH} + 2\%$  de  $\mathrm{H.CHO}$  attaque seulement Pb et Sb; H.CH<sub>2</sub>.OH + 1 % H.CO<sub>2</sub>H attaque fortement la plupart des métaux, peu Al, pas du tout Cr, Sn et Bi; une solution de HCOcH à 1 % sans alcool n'attaque pas Cu, peu Pb, beaucoup plus Al, un peu Sn et Bi. II. Corrosion des métaux par HCH2OH contenant des traces de HCO2H: 1º en présence d'air, formation avec Fe de diméthoxy-formiate ferrique HCO<sub>2</sub>Fe(OCH<sub>3</sub>) avec Zn de formiate basique 4 [HCO2Zn(OH)] en milieu anhydre ou de formiate neutre (HCO2), Zn, 2 OH, en milieu hydraté, avec Cu d'un mélange de formiates basiques cuivríques; 2º en l'absence d'air, dissolution de Fe par formation de formiate ferreux neutre, pas d'attaque de Zn, protection de Cu par formation d'un formiate cuivreux insoluble; 3º mécanisme du rôle de O2 dans ces attaques : avec Fe, formation de (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe, oxydé en présence d'air en formiate ferrique (HCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Fe, qui se transforme par alcoolyse en diméthoxy-formiate ferrique (HCO<sub>2</sub>)Fe(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; avec Ze, oxydation superficielle, puis dissolution des oxydes en formiates basiques; avec Pb et HC2HOH pur, oxydation superficielle en OPb se dissolvant ensuite en méthylate (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> Pb; 4º propriétés des produits de la corrosion : le diméthoxyformiate ferrique donne par hydrolyse ménagée le dihydroxyformiate ferrique HCO<sub>2</sub>Fe(OH)<sub>2</sub>, par hydrolyse totale le formiate neutre et Fe(OH)3, par calcination dans le vide à 250° du Fe pur pyrophorique; le formiate basique 4 [(HCO<sub>2</sub>Zn(OH)]OZn donne par hydrolyse totale du formiate neutre et Zn(OH)2; H.CH2OH réagit sur Fe en présence de la lumière solaire ou de rayons ultra-violets avec formation de diméthoxyformiate ferrique, par suite d'une oxydation partielle de l'alcool en HCO2H. — III. Corrosion de quelques alliages par H.CH2OH + traces de HCO2H: la solution peut servir de réactif d'attaque pour les bronzes ordinaires et les bronzes d'Al; l'acier au Cr à 13 % de Cr est inattaquable; les aciers au Ni sont attaqués, mais la vitesse de corrosion dépend de leur teneur en Ni. Y. MENAGER.

Un appareil de laboratoire pour l'étude de la corrosion des coussinets; Talley S. K., Larsen R. G. et Webb W. A. (Ind. Eng. Chem. An. Ed., 1945, 17, 168-175). — Description d'un appareil de laboratoire assurant la reproduction des conditions industrielles et l'étude des facteurs de la corrosion des coussinets métalliques. L'examen métallographique montre que la corrosion au laboratoire ne comprend pas la destruction mécanique et que la pénétration est plus régulière que dans les échantillons industriels. Le facteur le plus important de la corrosion est la température. Ceci étant dû d'une part à son effet sur l'oxydation de l'huile, et spécialement pour les huiles très détersives, à la disparition du film protecteur à la surface du coussinet. HAUMONT.

Corrosion des métaux dans le sol; Friend J. (Nature, 1945, 155, 474-475). — La corrosion varie avec la nature du sol, son pH et son humidité, avec la nature du métal et les enduits protecteurs dont on le couvre.

La surtention de l'hydrogène comme facteur de corrosion des couples métalliques; HOAR T. (Nature, 1946, 157, 408-409).

Essais de corrosion par les agents atmosphériques de dépôts électrolytiques de nickel et de cuivre sur l'acier et les métaux non ferreux; Blum W. et Stausser P. (Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1940, 24, 443-474). — Les essais ont porté sur des dépôts de cuivre, de nickel, de chrome et de leurs alliages sur fer, cuivre, bronze, zinc... Il en résulte que l'épaisseur de la couche de nickel est le facteur le plus important de la résistance à la corrosion.

Répartition de l'attaque du fer et du zinc partiellement immergés dans des solutions de chlorure; Evans U. (Nature, 1942, 150, 151). — L'attaque débute au-dessous de la ligne d'immersion, ensuite ce niveau est fortement attaqué. La partie inférieure agit comme anode et le niveau de la solution comme cathode par suite de l'action de l'oxygène de l'air, l'alcali produit, agit comme polarisant.

C. BÉCUE.

Les réactions secondaires dans les bains de phosphatation; Jaudon E. (C. R., 1944, 218, 915-917). — 1° On peut abréger la durée de réaction dans les bains constitués par des solutions acides de phosphates de Fe et Mn en ajoutant: a) de faibles quantités (m/500) de sels de Cu, d'où formation d'un couple et dégagement de H<sub>2</sub>; b) des ions réductibles par H<sub>2</sub> naissant, tels que ClO<sub>3</sub> - ou NO<sub>3</sub> -; dans ce dernier cas, l'ion NO<sub>2</sub> -, premier produit de réduction, se montre

accélérateur même à doses infimes (m/200). 2° La phosphatation s'accompagne normalement d'une dissolution du fer des cuves dans la solution traitante; mais il résulte de nombreux essais effectués que les bains contenant des nitrates et des nitrites ne donnent pas lieu à élimination de fer, malgré la formation temporaire d'un complexe brun nitroferreux Fe(NO)<sub>n</sub>, qui disparaît si l'on réalise un barbotage continu d'air.

Un procédé chimique de traitement du fer blanc en vue de sa protection; Kerr R. (J. Soc. Chem. Indusir., London, 1946, 65, 101-104). — Lorsque le fer blanc est immergé pendant 20 secondes à 850 dans une solution alcaline de phosphate et de chromate contenant un agent pénétrant il se recouvre d'un film invisible qui le protège contre le noircissement provenant du soufre qui se trouve présent dans les aliments conservés dans des boîtes en fer blanc, ce traitement retarde aussi la formation de rouille provenant de l'humidité de l'air et présente l'avantage de diminuer l'absorption de fer blanc par les aliments pendant la conserve.

G. BULTEAU.

Les chromates, inhibiteurs de la corrosion des systèmes bimétalliques; Darrin M. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1941, 13, 755-759). — Évaluation numérique de la corrosion par examen visuel, des points étant attribués aux différents effets ainsi décelables.  $CrO_4Na_2$  retarde ou inhibe totalement la corrosion des métaux étudiés, purs ou couplés;  $Cr_2O_7Na_2$  lui est inférieur. L'effet est moins bon sur les couples, Al-Cu, Al-laiton, Zn-Cu.

MALAPRADE.

# PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOÏDES

Surface de séparation huile-eau; Schulman J. (Nature, 1941, 147, 197-200). — Compte rendu du congrès de la Faraday Society et de la Physical Society.

Un surliquide à deux dimensions et une transformation de premier ordre dans une couche monomoléculaire condensée. I. Énergie, compressibilité et ordre des transformations de phases; HARKINS W. D. et COPELAND L. E. (J. Chem. Physics, 1942, 10, 272-286). — Dans un système à 2 dimensions (couche monomoléculaire) la transition liquide-vapeur peut être de premier ou de deuxième ordre; les autres transitions, telles que la fusion sont toujours de deuxième ou de troisième ordre; ainsi le passage de 3 à 2 dimensions provoque une augmentation de 1 dans l'ordre des transitions de phase. Étudiant les formes condensées des films monomoléculaires d'alcools saturés à longue chaîne, en particulier de l'octadécanol, à l'aide d'un matériel permettant une détermination des aires, des pressions et un contrôle de la température beaucoup plus précis qu'habituellement, on met en évidence les phénomènes suivants. Il peut exister 3 phases condensées: une phase solide (S) peu compressible (0,001 env.), une phase liquide  $(L_2)$  assez compressible (0,01 env.)et une phase (LS) dont la compressibilité est celle de la phase S et environ 10 fois plus fluide que  $L_2$ . Les transitions S-L<sub>2</sub> sont d'ordre 2; les transitions LS-L<sub>2</sub> sont de premier ordre dans un petit domaine de température (du point triple 7°,5 à 11° C) et de second ordre au-dessus de 11° C. Étude des évolutions d'énergie dans ces transitions. Il faut remarquer le changement complet de propriétés pour des modifications d'aire moléculaire jusqu'ici indétectable : à 19,96  $A^2$ /mol., l'octadécanol possède les 3 phases  $L_2$ , S, LS; à 19,98  $A^2$ /mol il n'a plus que les phases  $L_2$  et LS.

Propriétés des films métalliques; résistance au frottement; Hughes T. (Nalure, 1943, 151, 538-534).

— L'auteur critique une communication de Schaurmann sur le comportement des films de métaux malléables sur le cuivre étudiés avec l'appareil Bowden-Leben. Un film de métal à bas point de fusion diminue considérablement le coefficient de frottement. Celui-ci varie en fonction du temps de frottement.

C. BÉCUE.

Coefficients négatifs. Résistance. Température des minces films de bismuth obtenus par évaporation; Tulley T. (Nature, 1946, 157, 372).

Désorption ou « fusion de surface » des films de lubrifiants; Tabor D. (Nature, 1941, 147, 609-610). — L'appareil de Bowden et Leben permet de mesurer la force et d'étudier le mécanisme de l'adsorption des groupes polaires sur des surfaces solides. Le film de lubrifiant peut être adhérent aux basses températures et s'arracher par chauffage léger.

C. BÉCUE.

#### CHIMIE PHYSIQUE

#### STRUCTURE DES ATOMES ET RADIOACTIVITÉ

Radiations du brome (82); ROTBLAT J. (Nature, 1941, 148, 371-372). — Les émissions du brome radioactif sont déterminées et l'auteur indique les niveaux d'énergie correspondants.

C. BÉCUE.

Les radiations molles émises par le  $^{404}_{45}$  Rh; Ageno Mario (Gazz. Chim. Italiana, 1945, 75, 34-54). — Après avoir résumé les résultats obtenus par les divers auteurs sur les isomères du  $^{104}_{45}$  Rh de périodes de désintégration T=4,34 min. T=41,8 sec, l'auteur donne les conclusions de quelques expériences: mesure de la courbe d'absorption des électrons mous; mesure de la courbe d'absorption par Al et Ag des radiations X et  $\gamma$  émises par le Rh (mesures effectuées au moyen d'un compteur à Xe); mesure des absorptions sélectives des raies caractéristiques. Mesure par deux méthodes différentes du coefficient de transformation de la raie  $\gamma$  émise dans la transformation isomérique. En comparant les valeurs de ce coefficient avec la théorie, on conclut enfin que très probablement la transformation isomérique du  $^{404}_{45}$  Rh est due à un quadripôle magnétique.

K. SACONNEY.

Études radioactives. Méthode analytique pour mesurer la longévité du soufre radioactif, S<sup>25</sup>, à l'aide d'un électroscope de Lauritzen, et comparaison de l'électroscope avec le compteur spécial de Geiger; Henriques F. C., Margnetti C. et Schneider W. G. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 349-353). — Le procédé analytique est basé sur l'oxydation du soufre en sulfate par la méthode de Carius et précipitation du sulfate de benzidine. On mesure ensuite l'activité du précipité à l'aide d'un électroscope de Lauritzen ou d'un compteur de Geiger spécialement adapté pour les raies β. Résultats donnés par les deux méthodes. Dans certains cas, la première

méthode donne de meilleurs résultats. La méthode est sensible à  $10^{-4}$  microcurie de S³5. H. RICHET.

Preuve expérimentale de l'existence de l'élément 85 dans la famille du thorium; Leigh-Smith A. et Minder W. (Nature, 1942, 150, 767-768.)

Sur le calcul de la vie moyenne de l'atome de sodium dans l'état  $3^{2}P$ ; Dupuy G. (C. R., 1946, 222, 654-656). — L'atome de sodium dans l'état  $3^{2}P$  peut retourner à l'état fondamental par trois voies:  $1^{\circ}$  directement avec émission du doublet 3303 A;  $2^{\circ}$  en 3 étapes par les états  $2^{2}S$  et  $2^{2}P$  avec émission de doublets infra-rouges et de raies D;  $3^{\circ}$  en prenant les états correspondant aux niveaux  $3^{2}D$  et  $2^{2}P$  avec émission de raies D. A l'aide de mesures de photométrie, de l'intégrale du coefficient d'absorption  $k_{\gamma}$  de la radiation de longueur d'onde accompagnant la transition vers le niveau fondamental, et de la dispersion anormale de la vapeur de sodium, on trouve que la durée de vie  $_{\tau}$   $3^{2}P$  est égale à  $1,2 \times 10^{-7}$  sec.

F. BOUQUET.

Extraction du sulfate de radium d'un dépôt actif à évolution lente; Mario Alberto et Rollier (Gazz. Chim. Italiana, 1945, 75, 97-108). — Un demi-gramme de radioélément existant à l'Institut supérieur de Santé a été soumis aux traitements suivants: 1° Transformation du sulfate en chlorure par fusion avec un mélange équimoléculaire de CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> et CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> puis traitement à l'acide chlorhydrique; 2° Extraction du dépôt actif à évolution lente par précipitation au moyen de SH<sub>2</sub> de la solution chlorhydrique de Cl<sub>2</sub>Ra; 3° Préparation d'une source intense de neutrons en mélangeant intimement tout le chlorure de Ra ainsi obtenu à du glucinium métallique en poudre très fine.

#### PROPRIÉTÉS DES ATOMES - POIDS ATOMIQUES

Spectres L et niveaux caractéristiques de l'osmium; Cauchois Y., Manescu I. et Leblanc A. (C. R., 1946, 222, 1383-1384). — Etude complète et cohérente du spectre d'émission et du spectre d'absorption. Mesure des niveaux d'énergie de l'osmium avec une précision de 0,2v/R.

H. RICHET.

Nouvelle classification des éléments; Cueilleron J. (C. R., 1946, 222, 742-744). — Une spirale de 17 spires, chaque spire correspondant à une des souscouches électroniques et divisée en autant de parties que la sous-couche contient d'électrons, permet de représenter l'ensemble des éléments: les terres rares, et les groupes Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt, se placent de façon identique aux autres éléments. La construction électronique de tout élément est visible par construction.

#### STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Formation de complexe avec des amines de haut poids moléculaire. I; Broome F. K., Ralston A. W. et Thornton M. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 67-69). — Les amines étudiées sont la dodécylamine, l'octadécylamine et dioctylamine. Complexes métalliques avec Cl<sub>2</sub>Cu, NO<sub>3</sub>Ag, Cl<sub>2</sub>Zn, Br<sub>2</sub>Zn, Cl<sub>2</sub>Cd, Cl<sub>2</sub>Hg et Cu(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

H. RICHET.

Sur une méthode générale de construction de diagrammes moléculaires; Daudel R. et Pullman A. (C. R., 1946, 222, 663-664). — On peut, par l'application de formules tirées des conceptions de Swartholm, construire des diagrammes moléculaires en charge absolue, et interpréter ou prévoir pour les molécules étudiées un grand nombre de propriétés chimiques, et même biologiques. F. BOUQUET.

Les diagrammes moléculaires en chimie minérale. Définition théorique du caractère d'oxydoréduction des éléments; Daudel P. et Daudel R. (C. R., 946, 222, 738-739).— Le caractère d'oxydoréduction d'un élément doit être relié à la charge entourant le noyau et est égal à la différence entre la charge d'élections de valence que porte l'élément libre et la charge d'électrons de valence que porte l'élément dans une molécule.

F. BOUQUET.

Introduction de l'interaction entre liaison dans les diagrammes moléculaires en chimie minérale; Daudel P. (C. R., 1946, 222, 799-801). — On peut dans les diagrammes moléculaires faire intervenir de façon approchée l'intéraction entre les différentes liaisons d'un même atome. L'auteur donne l'exemple de Al(OH)<sub>3</sub>, F<sub>2</sub>O, ClOH, KOH. F. BOUQUET.

Les carbonyles; Kenner J. (Nature, 1941, 148, 345). — Étude des liaisons électroniques et présence d'une double liaison dans la molécule.

C. BÉCUE.

Sur la structure de l'acide cyanhydrique; Mc Crosky C. R., Bergstrom F. W. et Waitkins G. (J. Amer. Chem. Soc., 1942 64, 722-724). — On pourrait supposer que l'acide cyanhydrique est un mélange de tautomères: de l'acide cyanhydrique proprement dit et de l'acide isocyanhydrique. Les auteurs ont essayé de démontrer la présence de ce dernier tautomère par la réaction avec le soufre, qui doit donner l'acide isothiocyanique HNCS, ou plutôt le polymère dégradé de celui-ci l'acide perthiocyanique H2C2N2S3. Tous les essais sont cependant restés négatifs. Par contre en milieu alcalin, par exemple, dans la pyridine, on obtient facilement le thiocyanate de pyridinium, F. 99°,5-101°. Le sélénium donne dans les mênes conditions le sélénocyanate de pyridinium, F. 760-780 déc. La quinoléine donne des composés analogues, respectivement F. 138°-139° et F. 99°,0-100°5, déc. P. DE BRUYS.

Mésomérie et hyperconjugaison: une interprétation de l'effet inductif alternant; Rumpf P. (C. R., 1946, 222, 888-890). — L'hyperconjugaison obéit aux mêmes lois que la mésomérie. La théorie de l'hyperconjugaison ne permet pas de négliger les formules comportant des électrovalences C-H dans la représentation correcte de l'état normal des molécules. A plus forte raison, si H est remplacé par des éléments électronégatifs ou électropositifs, la liaison a un caractère polaire accentué; on peut donc envisager des intéractions intramoléculaires entre l'électrovalence limite prépondérante et un système mésomère quelconque. Il est possible ainsi d'interpréter de façon satisfaisante les observations ayant donné lieu à la théorie de l'effet inductif alternant.

F. BOUQUET.

Sur la détermination des poids des différentes formules mésomères dans quelques systèmes conjugués; Pullman B. (C. R., 1946, 222, 1106-1107). — L'auteur donne les poids relatifs des différentes classes de formules mésomères dans les séries des phénylbenzènes et des phényléthylènes. Le calcul des poids a été fait en utilisant pour chaque molécule

l'équation séculaire et la valeur du niveau fondamental donné par Pauling et Sherman (J. of Chem. Phys., 1933, 1, 679). Dans la série des polyphényles, les poids des trois diphénylebenzènes qui ont sensiblement les mêmes nombres de formules de chaque catégorie, sont presque identiques, l'influence de la position du substituant phényle semble négligeable. Les poids des triphénylebenzènes sont sensiblement les mêmes que ceux du biphényle ce qui semble indiquer une répartition symétrique des substituants.

G. BULTEAU.

Ions complexes de cuivre (II) et de nickel (II) avec la diéthylènetriamine; HAENBLER H. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1942 64, 686-688,). — La méthode des variations continues de Job, généralisée par Nosburgh et Cooper (J. Amer chem. Soc., 1941 63, 437,) a été utilisée pour étudier les ions complexes du cuivre divalent et du nickel divalent avec la diéthylène triamine. On a trouvé des indications de l'existence des ions [Cu dn]++, (Cu dn2]++, [Ni dn]++ et [Ni dn2]++ en solution aqueuse. Il semble probable que chaque molécule de diéthylènetriamine occupe trois positions coordinatives dans ces ions. P. DE BRUYS.

La structure moléculaire de l'ozone; Shand W. et Spurr R. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 179-181). — Les études de diffraction électronique faites sur l'ozone montrent que sa molécule a la forme d'un triangle isocèle. La distance entre deux oxygènes est  $1,26 \pm 0,02$  Å et l'angle entre deux liaisons est  $127^{\circ} \pm 3^{\circ}$ .

H. RICHET.

Susceptibilité magnétique du complexe brun phénanthroline et fer-ferrique; MICHAELIS L. et GRAINCK S. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 481-482). — Mesures sur les solutions de ce complexe et sur le produit solide à 23°-24°. H. RICHET.

Sur les propriétés magnétiques du sesquioxyde de fer faiblement magnétique; Roquet J. (C. R., 1946, 222, 727-729). — Le sesquioxyde de fer est préparé à partir du perchlorure par précipitation par l'ammoniaque puis dessication et chauffage à 700°. Un échantillon recuit à 700° puis soumis à un champ durant le refroidissement présente une aimantation spécifique qui croît avec les recuits et aimantations successifs, puis tend vers une limite: on ne discerne pas aux rayons X de variation cristallographique. Les résultats obtenus pour l'aimantation spécifique varient avec les échantillons, sauf s'ils ont été stabilisés par recuit prolongé.

F. BOUQUET.

Magnétochimie. Remarques sur le systématique magnétochimique; Pascal P. et Pacault A. (C. R., 1946, 222, 619-621). — Étude de la contribution du groupe —CH<sub>2</sub>—, dans le diamagnétisme moléculaire. Réponse à une critique de la systématique de Pascal. F. BOUQUET.

Spectre d'absorption dans l'ultraviolet et constitution de quelques chlorures de métaux monovalents examinés à l'état solide; GALLAIS F. (J. Chim. Phys., 1946, 43, 30-34). — Les spectres des chlorures de cuivre-1, d'argent et de thallium-1.

se montrent très différents du spectre du chlorure de potassium considéré comme le type des chlorures alcalins. Il semble, étant donné la position des raies que ces chlorures soient formés d'atomes et non d'ions à l'état solide comme ils le sont à l'état de vapeur.

H. RICHET

Spectre d'absorption de l'hexatriène et du divinyl-acétylène dans l'ultraviolet dans le vide; Price W. et Walsh A. (Proc. Roy. Soc. London A, 1946, 185, 182-191). — L'absorption a été étudiée entre 2.700 et 1.200 A. Pour les deux molécules les régions où l'absorption est la plus forte sont celles des plus grandes longueurs d'onde. Le premier potentiel d'ionisation de l'hexatriène serait de 8,2 V. Des graphiques permettent de prévoir les seuils d'absorption et les potentiels d'ionisation pour les polyènes supérieurs. — C. BÉCUE.

Spectre d'absorption de l'acétaldéhyde dans l'ultraviolet, dans le vide; Walsh A. (Proc. Roy. Soc. London A., 1946, 185, 176-181). — On observe trois séries de Rydberg qui conduisent à la même limite. On a observé 16 raies de la première et on en a déduit le potentiel d'ionisation  $10,1811 \mp 0,0007 \text{ V}$ . C'est la série de Rydberg la plus étendue que l'on connaisse pour les molécules polyatomiques. L'électron excité est un de ceux non reliés à  $2p_y$  oxygène. La nature des mouvements électroniques correspondant aux diverses raies est discutée. C. BÉCUE.

Viscosité et constitution chimique; FRIEND J. (Nature, 1942, 150, 432). — La viscosité peut être regardée ainsi que la tension superficielle comme une manifestation des forces de Van der Waals. On peut donc définir un rhéochor comme on a défini le parachor.  $M_{\eta}^{1/8}/D = C^{te}$ . C. BÉCUE.

#### CONSTANTES PHYSIQUES DES CORPS

Détermination rapide de l'effet de la pression sur les points d'ébullition des composés organiques; Bordenca C. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 99-101). — Il est nécessaire lors des distillations de composés organiques sous une pression réduite de connaître rapidement la température d'ébullition de ces substances à la pression réduite considérée. L'équation suivante peut être utilisée:

$$\theta = \theta' \frac{(\Phi + 0.15 \text{ P})}{(\Phi + 1.15 \text{ P})} - \frac{273.1 \text{ P}}{\Phi + 1.15 \text{ P}}$$

dans laquelle  $\theta$  est la température d'ébullition en °C de la substance à la pression réduite p,  $\theta'$  la température d'ébullition en °C de la substance à la pression ordinaire,  $\Phi$  l'entropie de vaporisation à 760 mm divisée par 2,3 R et P = 2,8808-log p. Les composés organiques ont été classé en 8 groupes et les entropies correspondantes ont été calculées. Des graphiques permettent de trouver immédiatement le point d'ébullition à une pression réduite donnée d'un composé dont on connaît le rang de classement.

G. BULTEAU.

#### PHYSIQUE CRISTALLINE

La vitesse de nucléation du chromate d'argent en solution sursaturée; Van Hook A. et Ahlborn J. C. (J. phys. Chem., 1942, 4a, 395-399). — Le nombre de germes (n) présents à l'instant (t) dans une solution de sursaturation (S) (exprimée en produit ionique) est de la forme n=A+kSt (A nombre initial de germes). Cette formule peut donc être utilisée pour expliquer les anneaux de Liesegang. On peut également en déduire une méthode pour la détermination du nombre de germes préexistant dans la solution.

M. BASSIÈRE.

Formation d'un agrégat bicristallin et structure de l'état intermédiaire de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni, 6 NH<sub>3</sub>; Yu S. (*Nature*, 1942, **150**, 347-349).

Symbole numérique de l'empilement compact de sphères et son application à la théorie des systèmes compacts; Zhdamov G. S. (C. R. Acad. Sc. U.R. S. S., 1945, 48, 39-42). — La notation proposée décrit les propriétés géométriques du réseau (périodicité, distances interatomiques, dimensions réticulaires); elle simplifie la classification des empilements et facilite leur interprétation.

C. BÉCUE.

Nouvelle méthode d'étude quantitative des assemblages de minéraux lourds; Berthois L. (C. R., 1946, 222, 1401-1403). — La méthode usuelle

par comptage, a de nombreux inconvénients. L'auteur a calculé les coefficients moyens de correction qui permettent de déterminer le volume des grains en connaissant leur largeur.

H. RICHET.

Études cristallographiques optiques à l'aide du microscope polarisant IV. Dispersion axiale avec changement de signe. Autres mesures de dispersion; BRYANT W. M. D. (J. Amer. Chem. Soc., 1903, 65, 96-102). — Cette étude a porté sur le transstilbène, et sur les indices de réfraction  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du stilbène ainsi que sur le benzyle et la thiourée.

H. RICHET.

Structure de la kaolinite; BRINDLEY G. W. et ROBINSON K. (Nature, 1945, 456, 661-662). — Il résulte de l'observation aux rayons X que la maille élémentaire est triclinique et ne contient qu'une couche Si-O, Al-OH.

C. BÉCUE.

Réfraction conique dans les cristaux de naphtalène; Raman C., Royagopalan V. et Nedungadi T. (Nature, 1941, 147, 268). — Le naphtalène, très biréfringeant possède un angle de réfraction conique de 13°,45′. Les photographies obtenues montrent que dans ce cas le cercle sombre de Poggendorf s'évanouit quand l'image de la source lumineuse se forme rigoureusement sur la première face de la lame cristalline.

C. BÉCUE.

# CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Cinétique de la réaction entre l'oxyde nitrique et le chlore; Stoddart E. M. (J. Chem. Soc., 1944, p. 388-393). — La réaction de NO avec Cl<sub>2</sub> est fortement influencée par l'adsorption de ClNO formé sur les surfaces; On démontre que ce fait est dû à l'action de l'humidité retenue par la paroi, car une dessication parfaite du récipient dans le vide supprime l'inhibition

P. CARRÉ.

Cinétique de la décomposition de l'hypoiodite; Choh Hao Li et White C. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 335-339). — La méthode de mesure est basée sur la réaction rapide qui intervient entre le phénol, la tyrosine et l'hypoiodite. Cette méthode est plus satisfaisante que la méthode à l'arsenite. Les auteurs donnent la loi mathématique représentant cette décomposition et indiquent la chaleur d'activation.

Rôle du pH sur la vitesse d'hydrolyse de l'acide chloracétique; BERHEUKE L. F. et BRILTON C. E. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 544-546). — Les auteurs étudient à des pH constants, la vitesse d'hydrolyse de l'acide chloracétique en solution 3n au reflux. La réaction d'hydrolyse est du premier ordre.

F. BOUQUET.

Réactions consécutives concurrentes; Fuoss R. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2406-2408). — Quand on a plusieurs composés en présence, l'un de ceux-ci peut réagir simultanément sur les autres. L'auteur a examiné du point de vue théorique l'évolution probable des réactions possibles.

H. RICHET.

Phénomène de la limite inférieure dans la polymérisation à basse température des hydrocarbures; Bresler S. E. (C. R. Acad. Sc. U. R. S. S., 1945, 47, 410-411). — La polymérisation du divinyle et de l'isoprène est catalysé par F<sub>3</sub>B. Pour chaque température la réaction devient explosive quand on emploie une quantité suffisante de catalyseur.

C. BÉCUE.

Le mécanisme de quelques réactions ioniques en solution aqueuse; Weiss J. (J. Chem. Soc., 1944, p. 309-311). — Dans la réduction de Cl<sub>3</sub>Fe par Cl<sub>2</sub>Sn, ce dernier entre intermédiairement dans un ion complexe (SnCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-, par simple transfert d'électron; la réaction peut s'écrire:

avec l'équilibre :

$$Cl_2Sn + 2Cl^-$$
  $\rightleftharpoons$   $(Cl_4Sn)^-$ 

L'hypothèse de Schaeffer (J. Amer. Chem. Soc., 1935, 55, 2169), relative aux processus d'oxydation-réduction, n'est pas en accord avec les faits; on doit exclure des interprétations l'intervention d'ions mul-

tivalents de même signe. C'est ainsi que le mécanisme de la réaction de I moléculaire sur les sels titaneux doit être le suivant:

$$Ti^{+++} + I_2 \Rightarrow Ti^{++++} + I_2^-$$
  
 $Ti^{+++} + I_2 \Rightarrow Ti^{++++} + 2I^-$   
P. CARRÉ.

Mécanisme de la réaction hydrogène-oxygène. I. Troisième limite d'explosion; WILLBOURN A. H., HINSHELWOOD D. P. et C. N. (Proc. Roy. Soc. London A, 1946, 185, 353-368). — La propriété remarquable de cette réaction est l'existence de 3 limites distinctes d'explosion. On a examiné l'influence sur la troisième limite des proportions de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> et des additions de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et de vapeur. Les mesures ont été effectuées principalement à 586° dans un récipient de silice enduit de chlorure de potassium. Les résultats correspondent qualitativement avec la théorie, la troisième limite dépend du déclenchement (essentiellement isotherme) de chaînes de réactions. OH, diffuse vers les parois et y est détruite. Les constantes caractéristiques des différents gaz participant à la réaction concordent avec celles obtenues par d'autres procédés. - II. Réaction entre la 2e et la 3e limite d'explosion; ID. (Ibid., 1946, 185, 369-376). — On emploie ici une nouvelle méthode de calcul de l'équation de la vitesse de combinaison de l'hydrogène et l'oxygène. Les conditions de la troisième limite d'explosion permettent de déterminer la plupart des constantes. On peut alors étudier la vitesse de réaction et examiner la forme de la fonction représentant la réaction de départ. Il ressort de l'étude expérimentale que les chaînes débutent probablement par la dissociation de H2. — III. Influence des sels; ID (Ibid., 1946, 185, 376-380). — Les influences de divers sels sur les limites d'explosion et sur la vitesse de réaction ont été étudiées. On remarque certains effets spécifiques suivant la nature du sel. Les iodures diffèrent nettement des autres halogènes. Les effets spécifiques seraient dus à des actions chimiques des sels. C. BÉCUE.

Flamme à basse température et systèmes d'ignition en deux temps dans les mélanges éther-air à la température ordinaire; Spence K. et Townend D. (Nature, 1945, 155, 330-331).

Combustion partielle des gaz avec insuffisance d'air; Vandaveer F. E. et Segeler C. G. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1945, 37, 816-820). — Certains traitements thermiques utilisés dans l'industrie céramique exigent une atmosphère spécialement contrôlée. La combustion partielle des gaz avec insuffisance d'air est étudiée pour le butane, le gaz naturel et le gaz de fours à coke; l'air variant de 10 à 100 % de la quantité théorique de combustion complète. Les limites d'air nécessaire à la combustion sont de 65 % pour le gaz naturel, 60 % pour le butane et 53 % pour le gaz de fours à coke. Avec chauffage extérieur, ces limites sont plus faibles. Les proportions d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène ont été déterminées ainsi que les

produits secondaires de combustion incomplète : aldéhydes, cétones, acides, alcools et azote combiné.

Sur le mécanisme de formation des « oxydes de surface » pendant la combustion du graphite; LETORT M. et MARTIN J. (C. R., 1946, 222, 1049-1051). — On a souvent émis l'idée que la combustion du carbone se fait par l'intermédiaire d'oxydes de surface. CxOy. Les auteurs ont travaillé sur du graphite Acheson à 0,24 % de cendres. Les expériences ont permis de conclure qu'une précombustion dans l'air vers 500° C peut déterminer une importante augmentation de la combustibilité du graphite finement pulvérisé. Cette surcombustibilité ne se manifeste pas dans la combustion continue; elle exige le contact du graphite et de l'oxygène à chaud, et un séjour de maturation à l'abri de l'air. Elle est peu à peu détruite par la combustion. H. RICHET.

Le caractère explosif du bioxyde d'hydrogène; MÉDARD L. (C. R., 1946, 222, 1491-1493). — Le bioxyde peut exploser à la température ordinaire. Il se comporte comme les explosifs peu sensibles à l'amorçage. Son aptitude à détoner diminue lorsqu'il renferme de l'eau. A l'état pur ou dilué avec de l'eau, il peut exploser très facilement s'il est additionné d'un liquide combustible. Mesure des chaleurs d'explosion.

H. RICHET.

Intérêt de l'emploi de l'air suroxygéné pour la combustion du gaz de haut fourneau; Steffes (Chaleur et Industrie, 1946, 27, 69-72),

Variation de la brillance résiduaire de l'azote ectif dans des conditions expérimentales variées; MITRA S. (Nature, 1944, 154, 576-577). — La réaction peut être suivant les conditions mono, di ou trimoléculaire. Le coefficient de température est négatif.

C. BÉCUE.

Energie cédée par l'azote activé; MITRA S. (Nature, 1944, 154, 831). — L'énergie est libérée dans un choc de trois atomes, elle est de 15,58 eV, tandis que spectroscopiquement l'azote ne peut céder qu'une énergie de 9,45 eV.

C. BÉCUE.

Cinétique du procédé de catalyse sur des surfaces non-uniformes; ROGINSKY S. Z. (C. R. Acad. Sc. U. R. S. S., 1945, 47, 412-416).

Le cadmium et l'étain comme catalyseurs; Constable F. H. et Caglar M. (Rev. de la Fac. de Sc. de l'Université d'Istamboul, 1943, 8, 328-331).—
La déshydrogénation de l'alcool est catalysée par les oxydes d'étain et de cadmium et par ces métaux supportés par de la pierre ponce Avec l'étain la vitesse de réaction a été étudiée entre 200° et 300°, elle est faible au dessous de 200°. L'étain liquide, finement divisé est aussi actif. En présence de cadmium la vitesse de déshydrogénation est très faible au-dessous de 250°. Dans les deux cas les chaleurs d'activation sont supérieures à celle déterminée pour un catalyseur au cuivre.

(Anglais.) C. BÉCUE.

L'oxyde de chrome comme catalyseur dans les

synthèses de Fischer; Tropsch Ghosh J. C. et Sastry S. L. (Nature, 1945, 156, 506). — L'oxyde de chrome adsorbe une grande quantité d'hydrogène à 200°. Cette propriété l'a fait employé comme catalyseur.

C. BÉCUE.

Pigments à l'oxyde de zinc. Surface active et activité catalytique; SILLER C. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 431-434). — Les activités catalytiques de différents pigments sont directement proportionnelles à l'activité superficielle des pigments.

H. RICHET.

Stabilité de l'oxygène atmosphérique; Parson A. L. (Nature, 1945, 156, 504). — Equilibre entre l'oxygène, le fer et l'oxyde de fer. Perte d'oxygène par la haute atmosphère et gain par gravitation.

C. BÉCUE.

Détermination des courbes d'équilibre d'humidité de produits hygroscopiques; Wink W. A. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 38, 91-92). — Les échantillons étudiés sont placés dans un récipient suspendu au fléau d'une balance, l'atmosphère ayant une humidité contrôlée par des solutions salines saturées.

F. BOUQUET.

Formation de Cl<sub>2</sub>Ba à partir de SO<sub>4</sub>Ba et Cl<sub>2</sub>Ca; Norris Shreve R. et Toner R. K. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 568-573). — La réaction:

$$SO_4Ba + Cl_2Ca Cl_2Ba + SO_4Ca$$

a été étudiée en solution aqueuse concentrée à 175° et également à l'état fondu. On aboutit à un véritable équilibre. Dans le premier cas une durée de réaction de 6-12 heures, en présence d'une quantité suffisante de Cl<sub>2</sub>Ca pour donner une solution saturée, conduit à d'utilisables transformations en Cl<sub>2</sub>Ba. La durée et la température n'ont pas d'effet appréciable sur la transformation dans le cas de la fusion. Un mélange d'eau et d'alcool méthylique donne un solvant satisfaisant pour l'extraction de Cl<sub>2</sub>Ba. D'autres solvants organiques peuvent être employés.

K. SACONNEY.

Mesures des équilibres par absorption infrarouge au cours de la formation de l'acide nitrique à partir de l'oxygène, de la vapeur d'eau, et du bioxyde d'azote; Jones E. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2274-2276). — On peut déterminer directement la constante d'équilibre. Erreurs faites sur ces mesures.

H. RICHET.

Pression de dissociation du carbamate d'ammonium; EGAN E. P., POTTS J. E. et POTTS G. D. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 454-456). — La pression de dissociation du carbamate d'ammonium dans NH<sub>3</sub> gazeux et CO<sub>2</sub> est mesurée de 35° à 83° C. La courbe log P en fonction de 1/θ est une droite en accord avec les résultats déjà connus. La pente de la courbe donne la chaleur de dissociation, en accord avec la valeur trouvée par calorimétrie. F. BOUQUET.

La coordination de l'ion argent avec les composés non saturés. II. Cis et trans pentène-2; Lucas H. S., Moore R. S. et Pressman D. (J. Amer.

Chem. Soc., 1943, 65, 227-229). — Les auteurs ont déterminé les coefficients de partage des trois pentène-2 entre CCl<sub>4</sub> et l'eau et entre CCl<sub>4</sub> et une solution n de nitrate de potassium. Ils ont déterminé les constantes d'argentation correspondantes. Il ne semble pas qu'il y ait isomérisation du complexe argenté.

Chaleurs spécifiques à basse température de l'orthosilicate de magnésium et du métasilicate de magnésium; Kelley K. K. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 339-341). — Détermination des chaleurs spécifiques entre — 222° et 0° et calcul des entropies correspondantes. H. RICHET.

Chaleurs spécifiques à basses températures des hydrates de chlorure de magnésium; Kelley K. K. et Moore G. E. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2340-2342). — Les auteurs ont déterminé les chaleurs spécifiques des hydrates à 1, 2, 4 et 6 molécules d'eau entre 52° et 298° K. Calcul des entropies et des énergies libres.

H. RICHET.

Condensation de vapeurs. Coefficients pelliculaires pour alcools, esters, cétones; Othmer D. F. et BERMAN S. (Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 1943, 35, 1068-1077). — Les coefficients pelliculaires de transport de chaleur pour la condensation de 18 alcools, esters et cétones, ont été déterminés aux points d'ébullition normaux, sur une grande échelle de températures. Les variables sont la structure chimique des molécules et la différence de température entre la vapeur et la surface du tube de condensation; la vitesse de la vapeur et la différence de température le long du tube sont maintenues constantes. La méthode a été modifiée pour tenir compte de la décomposition possible des alcools qui donne assez de gaz non condensables pour modifier sérieusement les coefficients. A. DESJOBERT.

La capacité calorifique et l'entropie, les chaleurs de fusion et de vaporisation et la pression de vapeur du butène-1. L'entropie au point 0 du verre. L'entropie des gaz à partir des données moléculaires; Aston J. G., Fink H. L. et Szasz G. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 52-57). — Très nombreux résultats en fonction de la température. Capacités calorifiques entre 12°,5 et 78° K; pressions de vapeur entre 199° et 267° K; chaleurs de vaporisation entre 202° et 267° K; densités de vapeur à 298°,16 K.

Détermination du pouvoir calorifique inférieur et des teneurs en carbone et en hydrogène des houilles à partir de l'analyse immédiate; Beauseigneur (Chaleur et Industrie, 1946, 27, 34-38). — Le pouvoir calorifique inférieur est calculé à partir de l'analyse immédiate de la houille, c'est-à-dire des teneurs en matières volatiles, en humidité et en cendres. La teneur en hydrogène se déduit de l'indice des matières volatiles et la teneur en carbone de celle en hydrogène et du P. C. I.

Énergie de la liaison Hg-C et chaleur d'atomisation du carbone; Sidgwich N.V. et Sprngall. H. D. (Nature, 1946, 156, 599-600).

Réactions et niveaux d'énergie; Baker J. W. (Nature, 1942, 150, 551). — Les valeurs calculées pour les dérivés halogénés du benzène correspondent aux données expérimentales des vitesses de réaction.

C. BÉQUE.

Energie d'activation et migration ionique des sels fondus; HEYMANN E. et BLOOM H. (Nature, 1946, 456, 479-480).

Énergie de dissociation de l'oxyde de carbone; Gaydon A. et Penney W. (Nature, 1942, **150**, 406-407).

— Cette énergie est vraisemblablement peu inférieure à 10 eV.

c. Bécue.

État statistique d'une molécule à structure linéaire; Kuhn W. et Grüm (F.) (J. of. Polym. Sc., 1946, 1, nº 3, 183-199). — Relations mathématiques entre l'état statistique d'un système formé de plusieurs particules. Correspondance entre les notions d'entropie pour les deux systèmes formés l'un d'une molécule à chaîne unique l'autre de plusieurs molécules à chaînes multiples. L'entropie d'un ensemble de molécules à chaînes multiples n'est pas simplement égal à la somme des entropies partielles des molécules à chaîne unique. Relations entre l'entropie et l'énergie libre. Application à la force élastique et la biréfringence du caoutchouc.

P. CLÉMENT.

Niveaux d'énergie et réactions; BAKER J. (Nature, 1942, 150, 551). — Les réactions des chaînes latérales de certains aromatiques sont expliquées quantitativement par les modifications des densités électroniques.

Propriétés thermodynamiques des fluorochlorométhanes et fluorochloroéthanes; Benning A. F. et Mac Harness R. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 814-816.

Constantes d'équilibre du méthane dans les mélanges de paraffines; Hanson G. H. et Rgasa M. J. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 1216-1217). — Les constantes d'équilibre du méthane dans les mélanges de paraffines sont basées s'urles pressions critiques et convergentes. Dans les limites des erreurs expérimentales les courbes de la constante d'équilibre et du logarithme de la pression pour une paraffine dans un mélange binaire ou complexe de paraffine ayant la même pression convergente à une température donnée peuvent être considérées comme coïncidentes. La pression convergente d'un mélange à sa température critique est sa pression critique. A une autre température la pression convergente est la pression à laquelle la constante d'équilibre semble converger vers l'unité.

Le système SO<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>-OH<sub>2</sub>; Campbell A. N. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2268-2271). — Le point de transition de ce système (232, 8 et 26,7 atm.) a été déterminé par 3 méthodes (dilatométrique, pression de vapeur et thermométrique). Il ne semble pas qu'il existe un hydrate SO<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>, 2OH<sub>2</sub>. H. RICHET.

G. BULTEAU.

Étude hydrothermique de l'équilibre du sys-

tème alumine-eau; LAUBENCAYER A. W. et WEISZ R. S. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 247-250). — Les auteurs ont étudié ce système entre 100°-500° l'identification étant réalisée par les méthodes de rayons X et les procédés microscopiques. Courbes de solubilité. Variétés d'alumine stables aux différentes températures.

H. RICHET.

Les équilibres réciproques des sels binaires: ClO<sub>3</sub>Na + ClK  $\rightarrow$  ClNa + ClO<sub>3</sub>K dans l'eau à 0° et 40°; MUNTER P. A. et BROWN R. L. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2456-2457). — Détermination des points invariants isothermiques à 0° et à 40°. Entre 0° et 40°, le système stable est ClO<sub>3</sub>K-ClNa.

H. RICHET.

Le système chlorure de plomb-éthylène glycoleau à 25°; Garrett A. B., Noble M. V., Kiefer G. et Bryant R. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 293-294). — Résultats pour 31 concentrations différentes.

H. RICHET.

Systèmes comprenant du trifluorure de hore. III; Booth H. S. et Walkup J. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2334-2339). — Examen des systèmes dichlorodifluorométhane-trifluorure de bore, tétrafluoruméthane-trifluorure de bore, trifluorure de phosphore-trifluorure de bore, fluorure de phosphoryle-trifluorure de bore fluorure de thiophosphoryle-trifluorure de bore, et fluorure de thioxyle-trifluorure de bore. Courbes d'équilibre.

H. RICHET,

Sels mixtes dérivés des chlorure, bromure, iodure de plomb; Delgéry I. (C. R., 1946, 222, 886-888). — Etude par l'analyse thermique des composés halogénés mixtes du plomb. L'auteur prouve l'existence des dérivés: 1° ClBrPb; 3° Cl2Pb.Br2Pb et d'un eutectique de composition voisine de 9 Br2Pb. 16 Cl2Pb; 2° 2 I2Pb. 3° Cl2Pb et deux eutectiques entre Cl2Pb et I2Pb; 3° 2 I2Pb. 3° Br2Pb; I2Pb. 3° Br2Pb et deux eutectiques voisins de 7° Br2Pb. 13° I2Pb et 7° I2Pb. 13° Br2Pb.

#### PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Photosynthèses et phosphorylation; Ruben S. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 279-282). — L'auteur propose un nouveau mécanisme de photosynthèse qui présente une explication plausible pour la fixation et la réduction de l'oxyde de carbone. Cas de la phosphorylation.

H. RICHET.

Chimie de la fluorescence; Ment J. de (Amer. J. Science, 1946, 244, 531). — L'ouvrage comporte 5 parties: I. Théorie de la chimie de la fluorescence. II. Systèmes homogènes luminescents. III. Systèmes luminescents hétérogènes. IV. Ultra et infra luminescence. V. Chimie-luminescence et biologie-luminescence.

# SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Pression de vapeur des solutions aqueuses de chlorure de sodium à 20°, 25° et 30° et pour des cencentrations allant de 2 m à la saturation; OLYNYK P. et CORDON A. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 225-226). — Ces déterminations ont été faites par la méthode statique. Les résultats sont en accord avec ceux obtenus antérieurement.

H. RICHET.

Sur l'application de la méthode de Scheffer-Kawalki à la détermination des coefficients de diffusion des substances dissoutes; Falinski M. (C. R., 1944, 218, 754-755). — La méthode de Scheiffer-Kawalki (Z. phys. Chem., 1888, 2, 390; Ann. physik. Chem., 1894, 52, 166 et 190) a été appliquée à l'étude de la diffusion de CIH en solution. On a examiné l'influence des facteurs suivants: vitesse de déplacement des liquides dans les différentes phases de l'expérience, forme des appareils, durée de diffusion, concentration des solutions, température. Un tableau donne les valeurs des coefficients de diffusion, exprimés en cm²/jour et ramenés à 16°.

Y. MENAGER.

Solubilités de l'oxygène et de l'azote dans les solvants organiques de — 25° à 50° C; Kretschmer C. B., Nowakowska J. et Wibbe R. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 506-509). — Description de l'appareillage utilisé et courbes de solubilité obtenues dans divers solvants organiques. F. BOUQUET.

Isothermes de solubilité et de densité des

solutions de nitrates de potassium et d'ammonium dans l'isopropanol; Thompson A. R. et Molstad M. C. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 1244-1248). — Les sels minéraux peuvent être cristallisés au moyen de précipitants organiques. Pour étudier ces cristallisations les auteurs ont déterminé les solubilités et les densités des solutions saturées de 5 en 5° entre 25° C et 75° C pour des solutions de nitrates de potassium et d'ammonium dans l'isopropanol aqueux. Ils ont déterminé les compositions et les phases d'équilibre des systèmes formés.

G. BULTEAU.

Solubilité du chromate de baryum dans des milieux diversement ionisés; Beyer G. L. et Rieman W. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 971-973).

— La solubilité du chromate de baryum dans des milieux diversement ionisés donne des résultats en bon accord avec l'équation de Debye-Hückel.

R. BARONNET.

La coordination de l'ion argent avec les composés non saturés. III. Mélanges de triméthylène et de cyclohexène; Lucas H. S., Billmeyer F. W. et Pressman D. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 230-231). — Calcul des coefficients de partage de ces deux composés entre l'eau et  $CCl_4$  et entre l'eau et une solution n de nitrate de potassium. Détermination des constantes d'argentation. Inversement, connaissant ces constantes, on peut calculer la composition d'un mélange de triméthylène et de cyclohexène.

H. RICHET.

Sur la viscosité des solutions salines; Letra G. (C. R., 1946, 222, 875-876). — L'auteur cherche à expliquer l'écart entre la théorie et l'expérience au sujet de la variation de viscosité des solutions salines par rapport à la viscosité de l'eau en poussant les calculs de Falkenhagen et de Einstein. L'expérience indique qu'il faut admettre l'existence dans certains cas d'ions complexes et de phénomènes d'association chez des électrolytes présumés forts.

F. BOUQUET.

Agents modifiant la tension superficielle; Anson M. C. et collaborateurs (Amer. J. Science, 1946, 244, 528). — Revue d'une série d'articles et conférences sur les colloïdes, les savons, les agents mouillants et leurs applications en biologie, dans l'industrie et dans le flottage. C. BÉCUE.

Sur les azéotropes orthobares contenant un ester mono- ou bivalent; Lecat M. (C. R., 1946, 222, 882-883. — Étude de nombreux azéotropes orthobares constitués par un ester mono- ou bivalent et un carbure, halogénure, oxyde, phénol, alcool, diol, amide acide ou cétone.

F. BOUQUET.

Sur les azéotropes binaires orthobares à un constituant bifonctionnel; Lecat M. (C. R., 1946, 222, 1488-1491). — Etude théorique de cette question. Cas du nitrométhane, du trichlornitrométhane, du trichlorméthane, cas des hydrocarbures, de la méthyléthylcétone et de l'acétate d'éthyle; cas des hydrocarbures aliphatiques, des propanols et du lactate d'éthyle, cas du paranitrotoluène et de l'éthanamide,

cas des phénols et des monoesters, cas du nitrobenzène, du phénol et des monols.

H. RICHET.

Équilibre liquide-vapeur du système eau-acétylméthylcarbinol; BLOM R. H. et EFRON A. (Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 1237-1240). — Les auteurs ont déterminé l'équilibre liquide-vapeur du système eau-acétylméthylcarbinol à la pression atmosphérique. L'acétylméthylcarbinol utilisé est obtenu par oxydation en phase vapeur du 2.3-butylèneglycol, la purification de l'acétylméthylcarbinol est décrite. La composition et le point d'ébullition à la température ordinaire de l'aézotrope eau-acétylméthylcarbinol ont été établis; la température d'ébullition est 99°,87 C.

Équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires d'hydrocarbures; Harrison J. M. et Berg L. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 117-120). — Les auteurs ont étudié l'équilibre liquide-vapeur d'un certain nombre de systèmes binaîres d'hydrocarbures. Ils ont observé que des azéotropes présentant un minimum existent entre le 2.2.3-triméthylbutane-benzène bouillant à 75°,6 C sous 736 mm et contenant 56,7 molécule % de benzène, entre le 2.2.3-triméthyl butane-cyclohexane bouillant à 79°,45 C sous 744 m et contenant 47,8 molécule % de triméthyl butane et entre le benzène et le cyclohexène bouillant à 78°,9 C sous 740 mm et contenant 65,7 molécule % de benzène. Les auteurs n'ont pas observé la formation d'azéotropes dans les systèmes 2.2.4-triméthyl-pentane-méthylcyclohexane et cyclohexane-cyclohexène.

G. BULTEAU.

#### ÉLECTROCHIMIE

\*Mobilité des ions et viscosité des solutions salines; Darmois E. (J. Chim. Phys., 1946, 43, 1-20). — Résultats déjà obtenus pour les ions électrolytiques. Loi de Stokes et écarts avec cette loi présentés par certains ions. Cet écart est fonction de la petitesse de l'ion et de la charge de l'ion qui change la coordinance du solvant. Les ions hydratés obéissent à l'hydrodynamique de Stokes à condition de prendre dans les calculs leur rayon total.

H. RICHET.

Constantes de dissociation des groupes carboxyle et hydroxyle dans quelques polysacharides se formant dans le sol; SARIC S. P. et SCHOFIELD R. K. (Proc. Roy. Soc. London A, 1946, 185, 431-445). --- Pour établir les conditions dans lesquelles on peut étudier le plus utilement l'action tampon des substances insolubles, on a examiné des suspensions de fibres de cellulose, d'hémicellulose et de xylane pour déterminer la relation entre le pH et le degré de dissociation des groupes carboxyle. Les produits sont mis en suspension dans une solution de CIK. Les courbes ont un pK constant pK = 2.95. Les sols d'acides arabique et pectique suivent la même courbe de dissociation, la dissociation des groupes carboxyle n'est donc pas nécessairement influencée par le degré d'agrégation. Les carboxyles des acides uronique et pectique ont le même pK. La courbe de dissociation de l'acide pectique est différente des précédentes, quelques-uns des carboxyles de cet acide seraient maintenus par des liaisons hydrogène. Ce mode de liaison existe aussi dans l'acide alginique. Le pK pour le premier stage de la dissociation du groupe hydroxyle est 13,3 pour l'amidon d'avoine; on obtient la même valeur avec HOK, (HO)2Ca, (HO)2Ba. On obtient la même valeur pour l'alginate. La dissociation de la cellulose est bien inférieure à celle de l'amidon jusqu'à pH = 13,5. Une nouvelle méthode permet les mesures de dissociation dans une base 5 n. Le second pK de l'amidon est environ 15,0, à ce pH la cellulose très mercerisée est un peu moins dissociée que l'amidon. Une substance tampon insoluble en suspension dans une solution électrolytique est un système de deux phases. On peut déterminer la dissociation d'un système de deux phases sur une échelle de pH plus grande que celle possible avec une phase.

C. BÉÇUE.

Constantes thermodynamiques de dissociation des acides oxy- et alcoyl-oxybenzoïques; Jones B. et Speakman J. C. (J. Chem. Soc., 1944, p. 19-21). — Les constantes thermodynamiques de dissociation des acides R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H et de leurs esters, ont été déterminés, à 20°, par une méthode électrométrique. On ac trouvé, pour les acides o, m et p: R=H, 4,23; R=OH, 3,07, 4,19 et 4,62; R=OCH<sub>3</sub>, 4,08, 4,11 et 4,52; R=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 4,21, 4,17 et 4,80; R=OC<sub>3</sub>H<sub>m</sub>, 4,24, 4,20 et 4,78; R=isopropyle, 4,24, 4,15 et 4,68; R=n-butyle, 4,25 pour m. Pour R=H, la valeur

trouvée est plus faible que pour l'acide acétique; pour R=OH ou alcoyloxy, les valeurs sont plus élevées que celles correspondant à R-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H.

P. CARRÉ.

Acidité des mono et des diesters de l'acide phosphorique. Cas des esters alcoyliques du méthyle au butyle, cas des esters ayant un intérêt biologique et de l'acide phosphorique de la guanidine naturelle; Kumler W. D. et Eiler J. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2355-2361). — Mesures des constantes de dissociation de ces esters. Les acides monoalcoyliques sont plus forts que l'acide phosphorique et les acides dialcoyliques plus forts que les monoalcoyliques. Effet stérique analogue à celui observé pour les acides gras. H. RICHET.

Thermodynamique des solutions aqueuses de chlorure de sodium pour des températures comprises entre 15° et 45° à l'aide de mesures de force électromotrice; Janz G. J. et Gordon A. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 218-221). — Les mesures ont été faites pour des concentrations inférieures à 0,1 m. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux d'autres auteurs. La variation du coefficient d'activité avec la température est bien en accord avec les chaleurs de dilution et les capacités calorifiques.

H. RICHET.

Étude thermodynamique des solutions de chlorure de calcium à des températures de 15° à 35° à partir des mesures de force électromotrice; Mc Leod H. G. et Gordon A. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 58-60). — Etudes faites pour des concentrations variant entre 0,003 et 0,075 m. Les résultats sont en accord avec les mesures antérieures. On a déterminé les variations du coefficient d'activité avec la température. H. RICHET.

Sur la mobilité et la diffusion des ions; Mon-TEL E. (C. R., 1946, 222, 873-875). — Étude mathématique des courants: I, périodiquement variable représenté par des ions tous identiques introduits dans un condensateur plan au niveau d'un plateau et i, recueilli par l'autre plaieau sous différence de potentiel constante, en tenant compte des phénomènes de diffusion.

Mesure des coefficients d'activité de l'ion IO<sub>3</sub>en solution aqueuse; CAVALLARO Léo (Gazz. Chim. Italiana, 1942, 72, 343-350). — L'auteur expose les résultats des mesures de force électromotrice obtenues sur une série de chaînes galvaniques du type:

Me/MeIO<sub>3</sub>, IO<sub>3</sub>K/ClK, Cl<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>/Hg pour diverses concentrations en ClK et IO<sub>3</sub>K. Des détails sont donnés sur la technique suivie pour la préparation de l'électrode Ag/IO<sub>3</sub>Ag. D'après les mesures faites, en appliquant la loi de Lewis et Sargent pour l'évaluation des potentiels de contact des liquides on obtient des valeurs de Π<sub>103</sub> d'où l'auteur remonte à la détermination du potentiel normal de l'électrode à iodate, potentiel qui est II<sup>o</sup>103 = 0,3578 volt. De ces résutats, l'auteur déduit les valeurs expérimentales du coefficient d'activité de l'ion IO<sub>3</sub> -, valeurs qui sont comparées avec celles déduites par voie théorique. Le calcul théorique

montre que la valeur de la constante ionique (rayon virtuel de Debye) de l'ion IO<sub>8</sub> - employé déjà avec succès par l'auteur dans la prévision du coefficient d'activité du solvant par mesure cryoscopique, se prête aussi bien, à travers le coefficient d'activité de l'ion en question, à la représentation des résultats des mesures de force électromotrice.

K. SACONNEY.

Les potentiels de diffusion et les mobilités des ions multivalents, ferricyanure et ferrocyanure de potassium; PRIDEAUX E. B. R. (J. Chem. Soc., 1944, p. 606-611). — Les potentiels de diffusion  $E_d$ , à divers liquides de jonction, entre les solutions de SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>, ferri- et ferrocyanure de K, ont été déterminés par diverses méthodes. Ces potentiels sont proportionnels à log C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> étant les concentrations: en extrapolant à la concentration 0, on trouve pour le ferro- et le ferricyanure de K, des valeurs de Ed sensiblement égales; les nombres de transport et les mobilités sont en bon accord avec ceux trouvés par conductibilité. On confirme que les mobilités équivalentes de 1/4 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>4</sub> et 1/3 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, sont dans le rapport 1,11/1. Dans les solutions de forte concentration, les valeurs de  $E_d$  des deux sels divergent, de telle sorte que pour une concentration 0,1 N, les nombres de transport des deux sels deviennent égaux; au delà, la valeur relative au ferrocyanure devient probablement inférieure à celle du ferricyanure. Ces résultats sont interprétés en admettant que les seuls ions présents sont les ions K, ferro- et ferricyanogène; les calculs basés sur l'existence d'un ion intermédiaire, tel que [KFe(CN)6]3, bien qu'expliquant de manière satisfaisante les valeurs des nombres de transport et des mobilités, ne s'accorde pas aussi bien avec les valeurs observées pour les potentiels de diffusion.

P. CARRÉ.

Effet d'électrode dans la neutralisation des ions argent; Druet Y. (C. R., 1946, 222, 1480-1482). — Le potentiel normal d'une électrode dépend non seulement de sa structure chimique mais aussi de sa structure superficielle, structure modifiée elle-même par les réactions qui se produisent à son voisinage. Cas du dosage des sels solubles d'argent par l'iodure de potassium.

H. RICHET.

Symboles employés pour indiquer les concentrations en ions hydrogène et des grandeurs analogues; CLIBBENS D. (Nature, 1945, 156, 176). Discussion sur le mode d'écriture.

C. BÉCUE.

Dispositif pour déterminations multiples de pH; Reeves M. D. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 336-337). — Les pH sont déterminés à l'aide d'un montage comprenant des électrodes de verre. Un montage spécial de la cellule permet de réaliser un grand nombre de mesures.

H. RICHET.

Le potentiel d'oxydation des perchlorates céreux-cériques; SHERRILL M. S., KING C. B. et SPOONER R. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 170-179). — Ces mesures ont été faites à 25°. Ce potentiel varie avec la concentration en ions hydrogène de

1,6400 à 1,7310 volts, mais est pratiquement indépendant de la concentration en ion perchlorique.

Le comportement de l'acide ascorbique à l'analyse polarographique; CATTANEO C. et SARTOBI G. (Gazz. Chim. Italiana, 1942, 72, 351-356). — Le comportement de l'acide ascorbique est étudiée à l'analyse polarographique et l'on en a déduit le K. SACONNEY. potentiel d'oxydation.

Mesures polarographiques dans un milieu d'éthylèneglycol; GENTRY C. H. R. (Nature, 1946, 157, 479). — Peu de travaux ont été faits en polarographie en utilisant un autre milieu que l'eau. Les présentes études ont été effectuées en utilisant des solutions très purifiées et anhydre d'éthylèneglycol, les solutions contenaient toutes 0,5 g de ClK dans 100 cm3. Les polarogrammes d'un certain nombre de solutions très diluées de sels anhydres ont été établis. Les potentiels de demi-palier correspondant à ces ions ont été mesurés, leurs valeurs diffèrent dans l'ensemble de + 0,02 volt de ceux que donnent les sels en solution aqueuse. Des mesures ont été faites dans le cas de l'ion thalleux et ont montré que conformément à l'équation d'Ilkovic le courant de diffusion est directement proportionnel à la concentration de l'ion réductible avec une approximation de + 0,02 %. En opérant avec des solutions de concentration en ions thalleux différentes et en présence d'un gros excès de chlorure de potassium, l'auteur a montré que le produit de la valeur du courant de diffusion par la racine carrée de la viscosité du milieu était constant avec une approximation de + 1 % et indépendant de la composition du solvant. G. BULTEAU.

Recherches sur le mécanisme de l'électrolyse. Étude des coefficients de transfert d'énergie; Bonnemay M. (C. R., 1946, 222, 793-795). — La densité de courant et la surtension sont liées par une fonction exponentielle où interviennent les coefficients de transfert d'énergie des ions déchargé et solvaté,

Étude en vue d'applications pratiques du diagramme: Fer-silicium jusqu'à 30 % de silicium; Weill A. (Rev. Métallurgie, 1945, 42, 266-270). — Le diagramme thermique Fe-Si a été précisé. La maille de la phase a diminue par addition de Si. L'ordre parfait correspond à Fe<sub>3</sub>Si. La variation du paramètre de Fe<sub>3</sub>Si ne présente pas de discontinuité entre 18° et 800°. Au dessus de 16 % de Si on observe 3 phases en dessous de 825. Entre 825° et 1030° la phase e n'apparaît pas. Entre 1030° et 1175° la phase α se dédouble. On applique ces résultats à : 1º l'étude sur des échantillons de poudre de traitements thermiques de différentes durées à diverses températures; 2º l'étude des pièces défectueuses; 3º l'étude des coulées expérimentales. C. BÉCUE.

Structure striée des alliages susceptibles de vieillissement; GAYLER M. (Nature, 1945, 156, 33). — Dans les alliages Al-Cu la formation de stries est due à l'accélération du vieillissement par déformation plastique après trempe. Les stries sont formées de les coefficients peuvent être exprimés en fonction des pentes de courbes: énergie potentielle-distance des complexes (électrode-ion solvaté) et (électrode-ion déchargé). Les variations de ces coefficients expliquent l'allure des courbes de surtension expérimentale.

F. BOUQUET,

La surtension et la sous-tension en électrolyse. Cas de l'oxygène; KARPEN V. (C. R., 1946, 222, 644-646). - Pour un courant très petit, une pile constituée par une électrode de platine platinée, une électrode d'or et une solution diluée de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> présente une f.e.m. négative (Pt positif). Pour un très petit courant, il y a sous tension, pour des courants allant jusqu'au dégagement de O<sub>2</sub>, il y a surtension.

F. BOUQUET.

Mécanisme des dépôts électrolytiques et expériences avec les radioéléments; Haissinsky M. (J. Chim. Phys., 1946, 43, 21-29). — II semble que l'image des centres actifs conjoint à la théorie de l'énergie d'activation puisse rendre compte des faits les plus saillants de l'électrochimie des corps radioactifs. Mais les observations et les mesures effectuées ne permettent pas des conclusions sûres.

H. RICHET.

Ionisation et dissociation par bombardement électronique: butène-1; Stevenson D. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 209-212). — Le potentiel d'ionisation du butène-l est plus élevé que celui de l'isobutylène. Etude de la chaleur de dissociation et du spectre de masse.

Action de la décharge électrique sur le vapeur d'eau sous faible pression; Jolibois P. et Boullé A. (C. R., 1946, 222, 768-772). — Description des appareillages utilisés et des expériences réalisées sur la vapeur d'eau soumise à une décharge électrique. Les auteurs obtiennent du gaz tonnant par dissociation semblant purement thermique, sans électrolyse de la vapeur d'eau. F. BOUQUET.

## MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

cristallites riches en cuivre. Le développement des stries dans un alliage Cu-Gl est associé aux tensions dues à la formation de zones riches en glucinium. C. BÉCUE.

Étude des glissements plastiques dans les cristaux d'aluminium; CRUSSARD C. (Rev. Métallurgie, 1946, 42, 286-294; 1945, 42, 321-332). L'auteur analyse la déformation plastique des métaux et étudie deux facteurs de la formation des lignes de glissement : la loi de succession de leur apparition et la loi individuelle de développement. Il indique les observations qui permettent d'étudier ces facteurs ces observations sont effectuées sur des éprouvettes monocristalline d'aluminium polies électrolytiquement. Les lignes de glissement tendent assymptotiquement vers un développement limite. L'influence de la vitesse et de la température de déformation sur la progression des glissements est examinée ensuite. Des expériences de chocs de traction répétés ont permis d'étudier le comportement plastique des métaux aux grandes vitesses de déformation. L'auteur distingue deux régimes de glissements plastiques, l'un lent et progressif, l'autre rapide, par sauts. Cette distinction est justifiée par : l'aspect des lignes de glissement, les irrégularités de courbes de fluage, les décrochements brusques dans une éprouvette en cours d'allongement, l'étude de la réactivité. L'application d'une haute température permet d'obtenir des lignes très épaisses, par recuit progressif. On distingue dans l'écrouissage et le recuit des effets dynamiques et des effets statiques. On montre qu'il faut faire intervenir toute l'histoire mécanique et thermique d'une éprouvette pour définir son écrouissage. Le fluage, sous charge constante, ne produit pas d'écrouissage à haute température. On étudie ensin l'influence des joints intergranulaires des polycristaux. Il est prouvé que les joints n'ont qu'une résistance propre minime, mais que la juxtaposition de deux cristaux différemment orientés gêne les glissements, en sorte que dès le début de la déformation, il se forme autour des joints une couche écrouie, qui réduit le développement des glissements ultérieurs. On explique ainsi la forme des courbes de traction d'éprouvettes polycristallines. L'auteur passe en revue quelques questions dont divers aspects se trouvent dispersés dans plusieurs chapitres et indique les prolongements scientifiques ou techniques qu'elles peuvent avoir.

C. BÉCUE.

Sur le grossissement du grain de zinc; GRUL-LET L. et LAURENT R. (C. R., 1946, 222, 735-736). — Le zinc pur, après déformation permanente faible subie avant recuit, donne des cristaux de plusieurs centimètres de long par chauffage à 300° pendant 96 heures. F. BOUQUET.

Aspects de la photomicrographie; Harrison V. (Nature, 1943, 151, 367-369). — Les conférenciers étudient les applications de cette méthode à la biologie et à la métallurgie. Ils examinent les lentilles, les éclairements et les filtres donnant les meilleurs résultats.

Étude macrographique et micrographique de tôles tirées de gros lingots; MALCOR H. (Rev. Métallurgie, 1945, 42, 241-253). — Cette étude décrit les principaux types d'inclusions trouvés dans les tôles en acier nickel-chrome auto-trempant tirées de gros lingots. Elle indique les rapports qui ont été constatés entre les teneurs en soufre et en oxygène du métal et l'importance des inclusions de sulfures et d'oxydes. Elle fait connaître comment les inclusions se répartissent dans l'épaisseur des tôles. Elle décrit les essais qui ont permis d'établir avec certitude que les inclusions, particulièrement celles du type dénommé D, jouent un rôle très important dans la naissance des fissures. Elle établit les corrélations observées entre les fissures de feuilletage, les liquations et les inclusions en insistant sur leur caractère non univoque et sur le nombre des points qui restent encore à élucider, notamment l'influence du métal de base C. BÉCUE. lui-même.

Maille élémentaire et groupe dans l'espace de Co<sub>2</sub> Al<sub>9</sub>; PARKER A. M. B. (Nature, 1945, **156**, 783). — Un alliage à 32,7% de cobalt est préparé au four

électrique un cristal de la phase Co<sub>2</sub> Al<sub>9</sub>, étudié aux rayons X, apparaît monoclinique.

c. bécue.

Propriétés magnétiques de la wüstite; Ciril-Li Vittorio (Gazz. Chim. Italiana, 1945, 75, 242-245). — L'auteur a étudié le comportement magnétique de la wüstite dans l'intervalle de composition du rapport O/Fe compris entre 1,09 et 1,03. L'auteur établit que la wüstite possède le caractère paramagnétique et une susceptibilité X = 133,7.10-6 restant constante entre les limites de composition indiquées. Pour les solides plus riches en oxygène, on observe que pendant le refroidissement de 9000 à la température ordinaire, dans des conditions expérimentales indiquées, on obtient la décomposition de la solution solide.

K. SACONNEY.

Nouvelles recherches par la méthode micrographique sur l'oxydation du fer aux températures élevées; Bénard J. et Cocuelle O. (C. R., 1946, 222, 796-797). — A 900°, on rencontre successivement en partant de la surface externe du fer: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en couche mince, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en couche plus épaisse et OFe en épaisseur importante. A plus haute température, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se développent aux dépens de OFe.

F. BOUQUET.

Étude cinétique de la formation des oxydes à la surface du fer à haute température; Bénard J. et Coquelle O. (C. R., 1946, 222, 884-885). — Étude par examen micrographique des couches d'oxyde à la surface du fer à des températures comprises entre 650° et 1150°. La couche d'oxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'apparaît mesurable qu'après 900° et croît linéairement avec le temps. La couche de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> croît également linéairement avec le temps jusqu'à 900° puis s'incurve. La couche de OFe se développe de façon décroissante avec une allure parabolique, en fonction du temps. Ceci s'explique par la vitesse de diffusion des éléments: métal et oxygène et par la vitesse de réaction des éléments en présence. F. BOUQUET.

Étude de l'oxydation de l'aluminium par l'air, à la température ordinaire, par mesure du potentiel de dissolution; Morize P. et Lacombe P. (C. R., 1946, 222, 658-659). — Les auteurs ont réussi à obtenir une surface d'aluminium totalement dénuée de couche oxydée par voie électrolytique. La teneur en humidité de l'air joue un rôle important à la température ordinaire, dans l'oxydation de l'aluminium.

F. BOUQUET.

Obtention d'une pellicule homogène par oxydation anodique de l'aluminium et de ses alliages; Hérenguel J. et Segond R. (Rev. Métallurgie, 1945, 42, 258-265). — Par oxydation anodique les alliages légers se recouvrent d'une pellicule dont la partie superficielle est parfois beaucoup moins dure que la partie voisine du métal, ceci est dû à l'attaque de la couche par l'électrolyte. Avec les alliages Al-Cu-Mg cet effet est très important aux fortes densités de courant. Observée au microscope, la couche superficielle ne reproduit plus le profil du métal. Avec les alliages Al-Mg le phénomène est moins sensible et la séparation entre couches dure et molle est moins net. L'existence et l'importance de la couche d'alumine

sont fonction de la densité de courant, de la température du bain et de la concentration en acide sulfurique. On a déterminé les domaines où se forment les couches discontinues, les couches continues homogènes et dures et les couches hétérogènes, ceci pour l'aluminium non allié et pour les alliages Al-Mg et Al-Cu-Hg. Dans chaque cas il existe une température limite pour un bain donné au-dessus de laquelle l'attaque ne se limite plus à une dissolution régulière de la couche, mais pénètre à l'intérieur.

C. BÉCUE.

Corrosion du cuivre par les solutions d'halogénures de sodium; Asselin F. J. et Rohrman F. A. (Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 1015-1018. Corrosion de l'acier par le chlore gazeux. Effet du temps et de la température; Heinemann G., Garrison F. G. et Haber P. A. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 497-499). — Etude de corrosion de l'acier par Cl<sub>2</sub> de 77° C à 251° C et pour des durées de 12 à 480 minutes. La corrosion augmente brusquement à 251° C avec ignition du métal. F. BOUQUET.

Inhibiteurs de corrosion au chromate dans les systèmes contenant des chlorures. Vitesse de consommation du chromate; Darrin M. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 368-375). — Etude de la préservation des installations en fer contre l'attaque des eaux chlorurées par le chromate de soude.

F. BOUQUET.

## PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

Étude par diffraction électronique et au microscope électronique des films d'oxyde qui se forment sur les métaux et les alliages à températures modérées; Phelps R. T., Gulbransen E. A. et Hickman S. W. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 391-400). — Etude détaillée de ces films. Appareils. Préparation des échantillons. Cas du nickel, du chrome, du cobalt, du cuivre, du fer, du molybdene et du tungstène.

H. RICHET.

Journées des états de surface (compte rendu général); Chaudron G. (Rev. Métallurgie, 1945, 42, 305-307). — Les principales questions étudiées sont: 1° Les perfectionnements apportés à la mesure microgéométrique des surfaces; 2° L'emploi du microscope électronique; 3° Les nouvelles méthodes de finition des surfaces, en particulier le polissage électolytique; 4° Les études récentes sur l'oxydation anodique de l'aluminium; 5° L'importance des phénomènes de corrosion sur les états de surfaces.

C. BÉCUE.

Lubrification des surfaces métalliques par les acides gras; Bowdon F., Grégory J., Tabor D. (Nature, 1945, 156, 97-101). — Les auteurs rappellent les effets de la longueur de la chaîne, de l'épaisseur du film et de la température sur le graissage. Les surfaces métalliques en contact forment avec le lubrifiant des savons dont les températures de ramollissement correspondent aux températures de chute rapide des mesures de frottement. Le mécanisme de l'usure du métal est étudié en fonction de sa déformation et des ruptures du film de lubrifiant.

Méthode rapide de détermination des surfaces spécifiques des particules fines; Pechukas A. et Gage F. W. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 370-373). — Modification de la méthode de Lea et Nurse. On opère avec une pression différentielle de 1 atmosphère par une méthode rapide et simple. Limite de mesure 0,1 à 1 microm. H. RICHET.

Isothermes à basse pression et chaleurs d'adsorption; Foster A. G. (J. Chem. Soc., 1945, p. 360-366). — L'auteur a déterminé les isothermes d'adsorption de l'eau, de l'alcool éthylique, du dioxane, du n-octane et du tétrachlorure de carbone à 25° sur

des gels de silice et d'oxyde ferrique. Les variations en fonction de la pression suivent la théorie de Langmuir. Les chaleurs d'adsorption ont été calculées à partir de l'équation de Clapeyron et comparées avec les valeurs calculées par la théorie de Langmuir.

H. RICHET.

Mesure de la surface active des cathodes recouvertes d'oxyde par adsorption des gaz à basse pression; Wooten L. A. et Brown C. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 113-116). — L'adsorption isothermique de l'éthylène à — 183° et — 196° et du butane à — 116°, permet de connaître la surface active du revêtement d'oxyde. On a déterminé les isothermes d'adsorption. Les pressions utilisées étaient inférieures à 0,1 mm. — H. RICHET.

La dispersion diélectrique et l'adsorption de l'eau et de quelques liquides organiques; Conner W. P. et Smyth C. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 382-389). — Les auteurs ont construit un appareil pour mesurer les constantes diélectriques et l'adsorption. Pour l'eau, ces expériences ont été réalisées entre 0° et 100°; pour le méthanol, l'éthanol, le propanol, le n-butanol, l'alcool i-amylique, l'octanol-1 et le méthyl-2 heptanol-3, les mesures ont été faites à 25°.

Résines synthétiques échangeuses d'ions; BAUMAN W. C. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 46-50). — L'auteur a mis au point une nouvelle résine échangeuse d'ion du type phénolformaldéhyde contenant des groupements acides sulfoniques nucléaires. La capacité d'échange d'ion de cette résine est beaucoup plus grande que celles des autres échangeurs d'ions précédemment connus. Cette résine est stable et n'est pas colorée tant qu'elle n'est pas chauffée au-dessus de 100° C, elle est très stable lors de changements rapides dans la concentration des sels. La formule générale de cette résine est:

G. BULTEAU.

#### CHIMIE PHYSIQUE

#### STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Les principes de la physique du noyau; BLOCH L. (Rev. gen. Elect., 1946, 55, 31-35). - L'auteur, après un rappel des théories actuelles sur la constitution de la matière, montre que la physique nucléaire cherche à s'établir sur des bases aussi voisines que possible de l'électromagnétisme classique. Ce dernier opère sur des interactions coulombiennes entre particules légères (électrons): interactions transmises de proche en proche par des ondes électromagnétiques (photons). La physique du noyau part de l'existence de particules lourdes (protons et neutrons) et imagine que les interactions nucléaires se transmettent aussi par des ondes du type maxwellien, mais qui émanent de photons lourds ou « mésons ». L'intérêt de cette hypothèse tient au fait que les « mésons » ont été effectivement reconnus dans le rayonnement cosmique. Son développement conduit à des résultats importants concernant la structure des noyaux légers, et particulièrement du deutéron. Elle n'en est pas moins essentiellement provisoire et sujette à diverses objections sérieuses. LYONNET.

Neutron et proton négatifs; Wang K. C. (Nature, 1946, 157, 549). — On peut supposer qu'un neutron libre a également la possibilité d'être β+ radioactif donnant ainsi un proton négatif. Pour détecter l'existence de ce proton négatif, on devra rechercher les rayons β+. Dans le cas où le proton négatif donnerait naissance au proton ordinaire, le processus d'annihilation doit se produire avec l'émission d'un ou deux photons d'énergie voisine de 10° eV, faciles à déceler par la production de gerbes importantes.

P. OLMER.

Sur les collisions des positons avec les négatons; Ho Zah-Wei (C. R., 1946, 222, 1168-1170). — Dans les collisions des négatons entre eux, il est impossible de distinguer les primaires de ceux de recul. Dans le cas de collisions entre positions et négatons, les trajectoires dans un appareil Wilson peuvent être distinguées suivant le sens de la courbure. Dans les expériences sur les spectres β+ de 52 Mn, l'auteur a observé un grand nombre de collisions de positions avec des négatons sans annihilation. L'énergie des particules est mesurée à partir de leurs rayons de courbure. Au cours des expériences, dans l'ensemble les conservations d'énergie et de quantité de mouvement sont maintenues dans les limites d'erreurs expérimentales. Des calculs théoriques basés sur la théorie du positon de Dirac sont en complet accord avec les valeurs trouvées expérimentalement.

G. BULTEAU.

Quelques résultats expérimentaux concernant les mésotons; Shutt R. P. (Phys. Rev., 1946, 69, 261-274). — On détermine à la chambre de Wilson les sections efficaces de diffusion anormale simple, non coulombienne, en observant le scattering dans deux écrans de plomb d'épaisseurs différentes. On trouve que pour des énergies > 5,108 environ la diffusion

pour des angles de 5º à 90º est principalement anormale; elle doit dépendre de plus en plus des forces d'interaction de spins. Des observations sur les particules pénétrantes des gerbes montrent l'existence de mésotons d'énergie d'au moins 10° environ et de paires de mésotons d'écart angulaire faible (jusqu'à 6º environ); au-dessus de cet angle, les fréquences trouvées pour les paires correspondent à celles dues à des associations fortuites. Contrairement aux observations de Janossy et Sinha, on n'a pu mettre en évidence la saturation de la production de gerbes pénétrantes à partir de 5 cm de Pb et ceci jusqu'au moins 90 cm. Quelques clichés d'intérêt particulier sont mentionnés: à signaler une gerbe de 4 à 6 mésotons traversant 6 cm de Pb dans la chambre et une gerbe produite par une particule pénétrante dans l'écran de la chambre. M. SCHERER.

La vie moyenne du mésoton; Bernardini G., Cacciapuoti B. N., Pancini E. et Piccioni O. (Il Nuovo Cimento, 1942, nº 3, p. 69-99). — Les auteurs décrivent différentes expériences faites à Rome, à Cervinia (2.060 m) et à Pian Rossa (3.480 m) pour déterminer d'après l'absorption atmosphérique le rap-

port  $\frac{\tau}{\mu\,C_2}$  entre la vie moyenne  $\tau$  et l'énergie au repos  $\mu C_2$  du mésoton. De la discussion de ces expériences et de leur comparaison avec les expériences d'autres auteurs, on déduit qu'actuellement la valeur expérimentale de ce rapport la meilleure est :

$$\frac{\tau}{\mu_{2}} = 2.5 \times 10^{-8} \text{ sec/M.E.V.}$$

avec une précision d'environ 25 %.

K. SACONNEY.

Vastes gerbes de mésons dans la radiation cosmique; CLAY J. et SWIERS H. (Proceed, Amsterdam, 1945, 47, 380). - Les auteurs ont procédé à des mesures de la dimension des grandes gerbes dans les rayons cosmiques, tant pour les électrons que pour les mésons jusqu'à une distance de 27,5 m. Pour être sûr de la valeur réelle des coïncidences des particules de pénétration, ils se sont servi d'un sélecteur de coıncidence et d'un amplificateur ayant une dissolution de 2,5.10<sup>-7</sup> sec. Le rapport entre le nombre des coïncidences d'électrons et de particules de pénétration reste le même pour toutes les distances audessus de 3 m et qu'il s'élève à peu près à 10. Ces rapports restent aussi les mêmes quand on introduit une cuirasse de 20 cm de plomb entre les compteurs, ce qui permet de conclure que les particules pénétrantes sont des mésons. Nous avons trouvé pour des distances de plus de 3 m,  $N = N_0 e^{-0.04x}$ .

M. BÉVALOT.

L'énergie dans les grandes gerbes et les chocs dans la radiation cosmique; CLAY J. (*Proceed, Amslerdam*, 1945, 47, 365). — Les chocs d'ionisation

et les grandes gerbes qui se correspondent d'après les mesures de coïncidence, révèlent qu'il doit se trouver de temps à autre des particules douées d'une très grande énergie dans la radiation cosmique. Les résultats d'enregistrements simultanés dans quatre chambres de 22, 28, 40 et 40 l, durant 21.000 heures, se rapportent à des chocs très forts avec une densité de 104 jusqu'à 2 × 105 trajectoires par m². La fréquence de ces chocs s'accorde à peu près avec le spectre intégral qu'on déduit de mesures d'absorption, sous cette réserve, que la fréquence diminue moins rapidement pour une proximité plus grande de trajectoires que pour une densité plus petite. Cela tient au fait que, pour ces densités plus grandes, la fréquence est plus élevée, contrairement à ce que l'on constate pour des chocs plus petits. Quand la gerbe s'est plus fortement développée pour ces chocs, l'énergie s'est partagée sur un plus grand nombre de particules et l'énergie par particule est moindre que pour les chocs avec une densité plus grande des trajectoires. Quand on considère que ces chocs très forts font partie d'une gerbe à extension considérable qui peut être déduite de l'aspect de valeurs de coïncidences, il faut bien admettre comme un minimum que des particules de 5 x 1015 volt se trouvent de temps en temps dans la radiation cosmique, mais que cette fréquence ne dépasse pas une sur 1.000 heures. M. BÉVALOT.

La complexité des rayons cosmiques; CLAY J. (Proceed, Amsterdam, 1945, 46, 407). — L'auteur examine les problèmes concernant les rayons cosmiques; notamment le rapport entre mésons et électrons. Des résultats des essais opérés sur Pb.Fe.Al.OH<sub>2</sub> et C, il semble que la radiation molle des électrons soit causée par la percussion des mésons et des électrons dans la matière.

M. BÉVALOT.

Sections efficaces pour les neutrons lents; Coltman J. W. et Goldhaber M. (Phys. Rev., 1946, 69, 411-414). — Les neutrons d'une source Ra α-Gl sont ralentis dans un bloc de paraffine contenant une cavité cylindrique. Une chambre d'ionisation remplie de F<sub>3</sub>Gl placée au centre de la cavité mesure la diminution d'intensité en neutrons lorsqu'un échantillon de l'élément étudié ou d'un de ses composés, est introduit dans la cavité, au-dessus de poudre de charbon. L'étalonnage est fait avec beaucoup de soin sur du carbure de bore. Les mesures relatives donnent alors les sections efficaces de 19 éléments.

T. GRIVET.

Absorption des neutrons rapides dans les gaz, les parois et les tissus; Aebersold P. C. et Anslow G. A. (Phys. Rev., 1946, 69, 1-21). — A l'aide de diverses chambres, les mesures de l'ionisation produite par un faisceau de neutrons rapides et résultant de chocs dans des composés hydrogénés ou non ont été effectués pour des pressions variables. La courbe d'ionisation-pression est parabolique pour les composés hydrogénés aux pressions ordinaires, elle devient linéaire aux pressions élevées, cet effet correspond aux longs parcours des protons dans la chambre. Pour les composés, non hydrogénés, elle reste linéaire excepté aux très faibles pressions. Cette pression de transition dans l'allure de la courbe est liée aux parcours et à l'énergie

du novau de recul. On en déduit que les neutrons de 5 Mev prédominent dans le faisceau obtenu par action des deutons de 8,5 MeV sur la cible de glucinium. On détermine la composante de l'ionisation provenant des rayons y, elle ne dépasse pas en général quelques %. On calcule la valeur moyenne de la section efficace n-p pour le faisceau neutronique. La réponse de la chambre est pratiquement indépendante de la nature des parois de celle-ci pour la plupart des substances non hydrogénées. On détermine à partir des énergies de transfert, les énergies absorbées par gramme dans divers éléments biologiques. On analyse finalement les efficacités comparées des neutrons et des rayons X et indique les temps d'exposition correspondants. M. SCHERER.

Séparation des isomères nucléaires dans un champ électrique; CAPRON P. C., STOKKINK G. et VAN MEERSSCHE M. (Nature, 1946, 157, 806). — Etude de la filiation isomérique du brome 80 de deux périodes différentes, 17,4 minutes et 4,4 heures. 250 cm³ de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> sont irradiés pendant 15 heures par des neutrons. La solution est ensuite soumise à un champ électrique de 115 volts/cm pendant 3 heures, les électrodes étant en Ag. 3 heures après l'irradiation, tout le brome de période 17,4 minutes formé directement a disparu et celui qu'on recueille sur les électrodes provient d'une filiation isomérique. Courbes obtenues donnant l'activité des produits collectés, mesurée au moyen d'un compteur Geiger-Müller, soit en présence, soit en l'absence de champ électrique. Dans le cas de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, l'activité des produits collectés est plus grande à la cathode qu'à l'anode. C'est l'inverse avec C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br. P. OLMER.

Analyse quantitative par la variation d'activité spécifique d'un isotope radioactif ajouté; Sue P. (Nature, 1946, 157, 622). — Dans un mélange d'ions, l'un d'entre eux peut être dosé en ajoutant à la solution son isotope radioactif. L'activité spécifique en est modifiée et on peut en déduire la concentration de l'ion inactif préalablement présent. Exemple du dosage de K en présence de Na et de Li, au moyen de l'isotope radioactif artificiel de K. On ajoute à la solution une quantité mesurée d'ions K\* + K, ayant une activité connue. On précipite ensuite le K à l'état de perchlorate, et l'on détermine, sur un poids connu de celui-ci la nouvelle activité. L'intérêt de la méthode réside dans le fait que la précipitation n'a plus lieu d'être quantitative. Les résultats obtenus sont exacts à moins de 1 % près. Intérêt de la méthode et applications possibles, surtout en biologie.

P. OLMER.

Réaction du brome sur le tétrachlorure de carbone et le tétrachloréthylène après capture d'un neutron ou transposition radioactive isomérique; Bohlman E. G. et Willard J. E. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1342-1346). — Le Br après capture d'un neutron ou transposition radioactive réagit sur CCl4 en solution mais à peu près pas en phase gazeuse. On obtient du CCl3Br et des composés à point d'ébullition plus élevé. La réaction du Br sur C2Cl4 a lieu seulement en solution et avec un pourcentage de 37 % environ après capture d'un neutron et de 85 % environ après transposition radioactive isomérique.

J. CHAUVEAU.

Radio Te à partir de Sb; Edwards J. E. et Pool N. L. (*Phys. Rev.*, 1946, 69, 140-144). — On étudie l'activité des produits de bombardement de Sb par des deutrons de 10 MeV. On sépare chimiquement Te. On trouve un isomère radioactif dans <sup>121</sup>Te à l'aide du spectrographe X à cristal courbe. Des radiations y de 0,61 MeV sont trouvées associées à des périodes de 17 jours et de 143 jours.

M. SCHERER.

Radies interdites de IBi; Mrozowski S. (Phys. Rev., 1946, 65, 169-172). — On a étudié un groupe de raies  $\lambda$  8755, 6476, 5640, 4615, 4597, appartenant aux transitions entre les niveaux de la configuration 6  $p_8$  à l'aide d'un spectrographe à grand pouvoir séparateur. Les structures hyperfines observées concordent avec  $\Delta F = 0.21 \pm 1$  et les intensités correspondent aux émissions dipolaires. M. SCHERER.

Schéma de désintégration de substances radioactives. IX. 52Mn et 48V; WENDELL PEACOCK C. et DEUBOL M. (Phys. Rev., 1946, 69, 306). — Mn a été préparé par la réaction 52Cr (d, 2n)52Mn avec des deutons de 13,5 MeV. On a étudié les produits de désintégration de 52Mn (puis de 6,3 jours) par le spectrographe β à lentille magnétique et par les coıncidences (β+, γ). L'énergie maximum β+ est  $0.582 \pm 0.015$  MeV suivi de trois émissions γ en cascade, d'énergies 3, 4, 6 fois 0,240 Mev. L'énergie maximum des β+ de 48V est 0,716 + 0,015 Mev avec émission successive des radiations  $\gamma$  de 1,33  $\pm$  0,03 MeV et 0,980 + 0,02 MeV (dans le rapport 4:3). On présente quelques indications sur la désintégration de 52V et 48Se. On examine la dépendance des énergies de désintégration de plusieurs novaux avec les masses atomiques. On montre que la théorie de la désintégration \u03b3 explique bien les durées de vie et les formes de spectre ainsi que les

rapports  $\frac{\text{capture}}{\text{émission }\beta^+}$  si l'on suppose un tendeur d'interaction et des changements des moments angulaires  $\Delta I = O$  ou  $\Delta I = \underline{+}1$ . M. SCHERER.

Radioactivité de 16N et de 6He; Sommers Jr. H. S. et Scherr R. (Phys. Rev., 1946, 69, 21-30). — On décrit une méthode de courant gazeux intermittent applicable à la détermination des durées de vie brève. Application à l'étude de 16N et 6He produits par action de n rapides sur (OH)2 Gl [n de Gl(d, p)]. La courbe d'activité de 16N fournit une période de 7,3 + 0,3 sec. La présence de rayons γ de 5 MeV est mise en évidence, ils expliquent l'écart constaté entre l'énergie de 16 N-16 O comparée aux masses et au spectre \u03b3. Une comparaison des courbes d'absorption dans l'aluminium avec celles similaires de <sup>88</sup>Cl suggère que le spectre de <sup>16</sup>N est complexe. On étudie d'autre part le seuil de la réaction  ${}^{16}\mathrm{O}(n,p){}^{16}\mathrm{N}$ avec des n provenant de différents angles d'incidence des d sur la cible de Br, on trouve pour ces n une énergie de 12,6 MeV. En utilisant les n plus lents à 90° de faisceau de d on peut observer par la même méthode du courant gazeux l'activité de "He produit sur la même cible, elle correspond à une période de 0,85 + 0,05 sec et à une énergie maximum de spectre β de M. SCHERER. 3,5 + 0,6 Mev.

Radioactivité du samarium; CUER P. et LATTES C. M. G. (Nature, 1946, 158, 197-198). — Des plaques

photographiques recouvertes d'une émulsion concentrée de 40  $\mu$  d'épaisseur sont ensuite imbibées d'une solution de sulfate de samarium, séchées, et développées après une vingtaine de jours. L'examen microscopique des traces révélées montre une première série dont la longueur moyenne correspond à un parcours dans l'air normal de  $1,12\pm0,03$  cm, en bon accord avec les précédentes observations et qui seraient dues aux rayons  $\alpha$  émis par l'isotope de masse 148. Une seconde série, correspondant à des parcours de  $3,90\pm0,08$  cm, est observée et est encore attribuable à des rayons  $\alpha$ . Ceux-ci seraient dus à la contamination du samarium par l'élément 61.

Sur la bipartition de l'ionium sous l'action des neutrons; Curie M<sup>mo</sup> I. et Joliot F. (Ann. Physique, 1944, 119, 107-109). — Les auteurs confirment, par la méthode de projection d'atomes, la bipartition de l'ionium sous l'action des neutrons rapides. Le rapport des sections efficaces obtenues par cette méthode entre l'ionium et le thorium a la valeur 2,7 et concorde remarquablement avec celui qui avait été obtenu par l'observation directe des fragments à l'amplificateur proportionnel. M. LYONNET.

Produits de fission de <sup>235</sup>U; GRUMMITT W. E. et WILKINSON G. (Nature, 1946, **158**, 163). — Etude des différents produits obtenus lors de la fission de <sup>235</sup>U par bombardement de neutrons. Expression du rendement de fission sa valeur pour <sup>138</sup>Ba, <sup>140</sup>Ba et <sup>140</sup>La. Mesure du rendement de fission pour 22 autres isotopes obtenus, et expression de ce rendement en fonction du nombre de masse de ces isotopes. Particularités de la courbe obtenue, présentant deux maxima, l'un vers les nombres de masse 93 et l'autre vers 138. La plus grande partie des isotopes présents dans ce dernier se placent dans la région des terres rares. Enumération de nombreux isotopes non encore décrits et trouvés dans les produits de fission.

P. OLMER.

Preuve expérimentale de la quadripartition de l'uranium; Ho Zah-Wei, Tsien San-Tsiang, Vigne-RON L. et CHASTEL R. (C. R., 1946, 223, 1119). -En étudiant la tripartition de l'uranium par capture de neutrons lents au moyen de la méthode de l'émulsion photographique, les auteurs ont trouvé un cas particulier qui ne peut s'interpréter que par la quadripartition. Les quatre trajectoires se trouvant dans un même plan ne définissent que deux relations de quantité de mouvement et les masses et les énergies des fragments ne peuvent être déterminées de façon unique. Cependant l'ionisation le long des quatre trajectoires est comparable. Il semble donc que cette quadripartition soit assez symétrique et sans fragment très léger. L'énergie cinétique totale est inférieure de 35 MeV à celle de la bipartition ce qui concorde avec les prévisions de Bohr et Wheeler.

J. BASTICK.

Les neutrons de fission et la réaction en chaîne; Kowarsky (J. physique, 1946, 7, 253-258).

L'auteur fait l'historique des recherches relatives à l'émission des neutrons lors de la fission de l'uranium (Collège de France, mars 1939, et Columbia University), à la détermination du nombre de neutrons

par fission et à la réalisation de la réaction nucléaire en chaîne divergente.

M. MOREAU.

Traces dues à des fragments de fission dans les plaques photographiques; GREEN L. L. et Livesey D. L. (Nature, 1946, 158, 272). — Expériences réalisées avec des plaques photographiques spéciales, à émulsion concentrée (Ilford), immergées dans une solution d'uranate d'ammonium, séchées, puis irradiées pendant 3 heures par des neutrons lents. Par examen au microscope, on décèle de nombreuses traces de fission ainsi que des traces dues aux particules α provenant de la désintégration de l'uranium. Caractères et variations dans l'allure de ces traces suivant les conditions de l'expérience. Autres expériences réalisées avec du thorium irradié par des neutrons rapides.

L'énergie atomique; Lassen N. Q. (Fys. Tidss., 1946, 44, 1-32). — Aperçu résumé des divers phénomènes physiques intéressant l'énergie atomique. Radioactivité, formation de radioéléments artificiels, expériences de Cockcroft et Walton, énergie solaire, constitution du noyau atomique, fission, réactions en chaîne, neutrons lents et neutrons rapides, séparation des isotopes de l'uranium, bombe atomique.

H. TSCHERNING.

Rayons des noyaux des émetteurs naturels de rayons α. La théorie de Sexl est plus rigoureuse que celle de Gamon; Bethe, Rasetti et Weizsacher (Phys. Rev., 1946, 69, 535). — Un tableau donne les rayons des noyaux calculés avec cette nouvelle méthode, différents de ceux de Bethe, et la profondeur du trou de potentiel.

T. GRIVET.

Parcours et structure fine des rayons X du protoactinium; Tsien S. T., Bachelet M. et Bouissières G. (J. Physique, 1946, 7, 167-170). — Au moyen d'un amplificateur proportionnel, les auteurs déterminent les parcours des rayons  $\alpha$  du protoactinium par différence avec celui des rayons  $\alpha$  du protoactinium est constitué par un groupe principal (80-85%) de parcours égal à  $3.511 \pm 0.010$  cm et de deux groupes satellites (8% chacun) de 3.23 et 3.20 cm respectivement. Les énergies de rayons  $\gamma$  déduites de cette structure fine des rayons  $\alpha$  (E $_{\gamma} = 290$  et 320 ekv) sont en bon accord avec celles trouvées par Meitner dans l'étude du spectre magnétique des électrons de conversion.

Quelques réalisations d'appareils pour la numération de particules par la méthode des Geiger-Müller; Berthelot A. (J. Physique, 1946, 7, 185-192). — Au cours de ces dernières années différents perfectionnements ont été apportés aux montages utilisés pour la numération de particules ionisantes par la méthode du compteur Geiger-Müller. L'article a pour objet de décrire les appareils réalisés qui constituent à l'heure actuelle un ensemble standard pour les mesures de laboratoire. Cet ensemble comprend un amplificateur à échelle de 10, avec numérateur rapide et dispositif d'interpolation, et un générateur de haute tension stabilisé. Le schéma d'un générateur d'impulsions très simple pour le réglage des appareils est également donné.

M. MOREAU.

### PROPRIÉTÉS DES ATOMES - POIDS ATOMIQUES

Une colonne de fractionnement commode et efficace et son emploi dans la séparation des isotopes lourds d'hydrogène et d'oxygène; Dostrovsky I. et Hughes E. D. (Nature, 1946, 158, 164-165). — Description de cette colonne, dimensions, remplissage, connections. Par distillation fractionnée de l'eau, on obtient ainsi des portions plus riches en isotopes lourds de H et de O. Après 24 jours de distillation continue, on obtient une eau contenant une proportion de 200/106 de D et de 350/106 de 18O. Le rendement élevé de cette colonne correspondrait approximativement à un ensemble de 450 plateaux.

P. OLMER.

L'isotope  $C_{33}$  du carbone dans les étoiles de classe R et N; Daudin A. et Fehrenbach C. ( $C_*R_*$ . 1946, 222, 1083-1085). — Les étoiles des classes R et N montrent nettement les bandes d'absorption des molécules  $C_{12}$  et CN. Shajn a mis en évidence l'existence des molécules  $C_{12}C_{13}$  et  $C_{13}C_{13}$  dans le spectre de Swan il a trouvé une très grande abondance de  $C_{13}$  dans de nombreuses étoiles. Dans les bandes du système rouge de la molécule CN (cyanogène), les auteurs ont constaté pour de nombreuses étoiles, à côté du maximum principal dû à  $C_{12}N_{14}$ , un maximum secondaire dû à  $C_{13}N_{14}$ .

## STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Une nouvelle représentation du tableau périodique des éléments; Yeou TA (Ann. Physique, 1946, 1, 88-99). — L'auteur énumère les quelques possibilités contenues dans le tableau des éléments qu'il a proposé; il lui semble que le même schéma de représentation pour les niveaux électroniques pourra s'appliquer aux niveaux nucléaires. Il pense arriver à la formation de tous les isotopes en observant les statistiques concernant les nucléons et moyennant un petit nombre d'hypothèses qui attendent encore des confrontations avec les théories et les faits nouveaux. Les essais préliminaires encouragent à poursuivre dans cette voie.

M. LYONNET.

La stéréochimie des composés ayant un nombre de coordination de 8; MARCHI L. E., FERNELIU W. C. et Mc Reynolds J. P. (J. Amer Chem. Soc. 1943, 65, 329-333). — Tables complètes des isomère de ces composés.

H. RICHET.

La stéréochimie des composés dont le nombre de coordination est 8. Activité optique du tétral oxalato-uranium IV de potassium; Marchi L. E et Mc Reynolds J. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65 333-335). — Les auteurs ont séparé quatre isomère de ce composé. Ils en étudient la structure.

H. RICHET.

Étude des molécules par la méthode de la mésomérie; Daudel R. et Pullman Mme A. (J. Physique, 1946, 7, 59-64). — Dans ce premier article, les auteurs rappellent comment la méthode de Slater-Pauling permet le calcul des énergies de résonance des molécules aromatiques et celui des importances relatives des différentes formules qui les représentent.

M. MOREAU.

La grandeur de l'effet du solvant dans les mesures des moments dipolaires. IV. Détermination de la polarisation de distorsion et son additivité dans les halogénures d'alcoyle et d'aryle; Audsley A. et Goss F. R. (J. Chem. Soc., 1941, p. 864-873). — En combinant les données sur la polarisation et la constante diélectrique du bromure d'éthyle à l'état liquide et à l'état de vapeur, on a montré dans un mémoire antérieur (J. Chem. Soc., 1940, p. 752) que certaines des incertitudes concernant la grandeur de la polarisation atomique (PA) pouvaient être éliminées. Dans ce mémoire, les auteurs discutent des méthodes de détermination de la répartition de la polarisation des mélanges liquides binaires entre leurs composants et les données nécessaires ont été recueillies pour étendre la méthode d'élimination ci-dessus à la détermination de la polarisation de distorsion (P<sub>E+A</sub>) des composés des 4 halogènes. On a également trouvé que la polarisation des hydrocarbures non-polaires et les valeurs de PE+A obtenues par cette élimination peuvent, pour certains composés halogénés, être exprimées par la somme des valeurs assignées à chaque atome ou liaison. Les valeurs de  $P_{E+A}$  pour C. H et les 4 halogènes dans les composés du type RX ont été calculées et on montre que tandis que la polarisation électronique (PE) augmente, PA paraît présenter une tendance générale à diminuer lorsqu'on s'élève dans la série du fluor à l'iode. Les auteurs ont déterminé les densités et les constantes diélectriques à 20° des composés suivants: CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br et chlorure de butyle ter. et de leurs mélanges avec CCl4 et ont calculé les polarisations (P<sub>12</sub>) pour les mélanges binaires.

M. MARQUIS.

L'étude diélectrique des polypeptides. I. Coefficients diélectriques des polypeptides d'aminoacides; Conner W. P., Clarke R. P. et Smyth C. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1379-1387). — Les constantes diélectriques de 12 polypeptides ont été déterminées de façon à obtenir les coefficients diélectriques correspondants. Les mesures sont faites en utilisant des ondes électromagnétiques dont  $\lambda$  est compris entre 10 m et 12 m. Relations entre les résultats obtenus et la structure des polypeptides.

J. CHAUVEAU.

Incréments de structure de l'oxygène combiné; PACAULT N. (C. R., 1946, 222, 1089-1091). — Le comportement magnétique de l'oxygène dans les combinaisons organiques est différent de celui des autres atomes. L'oxygène se voit attribuer des coefficients variables suivant le mode de liaison qui l'enchaîne. Comme atome-clé, il modifie le diamagnétisme total de la molécule en perturbant la distribution électronique des carbones voisins. Pour confirmer ces règles, l'auteur a choisi des composés organiques riches en

fonctions oxygénées et dont le squelette est peu important afin que l'effet soit très nettement appréciable. Les mesures magnétiques ont été éxécutés avec une balance spéciale déjà décrite par Pascal. Les calculs ont été faits avec la systématique de Pascal. Les composés étudiés sont : la méthyl-cyclohexanone-carboxylate d'éthyle, l'asarone, l'acide gallique, l'arbuloside, l'acide camphorique, le bornéol, le diéthylstilboestrol.

G. BULTEAU.

Sur des lois numériques simples, relatives à l'aimantation thermorémanente du sesquioxyde de fer rhomboédrique; Roquet J. et Thellier E. (C. R., 1946, 222, 1288-1290). — Un des auteurs a déjà montré que l'aimantation thermorémanente des terres cuites obéissait à des lois quantitatives simples. Les études ont été reprises sur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a. Un échantillon de sesquioxyde non aimanté est chauffé jusqu'à θ et refroidi à 20° dans un champ magnétique constant H, si on désigne par  $\sigma_{t20}$  son aimantation spécifique thermorémanente, on constate qu'elle croit d'abord lentement en fonction de θ puis très rapidement jusqu'à 🕙 où elle reste constante; 🕲 semble coıncider avec le point de Curie, soit 675°. Les courbes de désaimantation ont été tracées, un des échantillons portant une aimantation thermorémanente or20 est chauffé jusqu'à θ et refroidi dans un champ magnétique nul jusqu'à 20°, on mesure son aimantation restante on trouve que σ't décroît quand θ croît et s'annule pour θ compris entre 657° et 680°.

G. BULTEAU.

Les isothermes magnétiques du composé défini ferromagnétique CrTe et la variation de son aimantation spontanée en fonction de la température; Guillaud C. (C. R., 1946, 222, 1226-1226). — Les isothermes du CrTe depuis la température ordinaire jusqu'au-dessus du point de Curie ont été tracés. Le point de Curie est à 339° K. Aux basses températures, on observe une grande variation de l'aimantation dans les champs faibles, puis une branche hyperbolique qui représente l'approche de la saturation. Au-dessus de 236° K, dans les champs forts, on note un accroissement de l'aimantation proportionnel à celui du champ. Au voisinage du point de Curie, les isothermes deviennent curvilignes. L'aimantation os aux différentes températures ont été déterminées et les courbes correspondantes ont été tracées. Les résultats semblent montrer que la théorie du ferromagnétisme ne peut pas s'appliquer sans une hypothèse supplémentaire qui justifierait le déficit G. BULTEAU. de l'aimantation.

Ions complexes. III. Étude de quelques ions complexes en solution au moyen du spectrophotomètre; Gould R. K. et Vosburgh W. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1630-1634). — La méthode consiste à mesurer la densité optique pour des longueurs d'onde choisies de mélanges équimoléculaires et à retrancher de la densité obtenue la densité calculée pour le mélange en l'absence de toute réaction. Lorsque les deux réactifs du mélange se combinent exactement la différence passe par un maximum ou un minimum. De la forme des courbes (un ou plusieurs maxima ou minima) on peut prévoir

s'il existe une ou plusieurs combinaisons. Dans les systèmes Fe<sup>III</sup> thiocyanate; Fe<sup>III</sup> o-phénanthroline et Ni-dithioxalate un seul ion complexe a été mis en évidence; dans le système Cu-aminoacétate il existe deux ions de composition déterminée; dans le système Ni-aminoacétate deux ions également dont l'un de composition non exactement déterminée.

J. CHAUVEAU.

Equation reliant la densité, l'indice de réfraction et le poids moléculaire pour les paraffines et les naphtènes; Lipkin M. R. et Martin C. C. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 380-382). — Les auteurs proposent une équation reliant ces trois caractéristiques. La précision est meilleure que celle donnée par d'autres équations.

H. RICHET.

Étude spectrophotométrique des ions complexes de sulfate de cérium; Moore R. L. et Anderson R. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67,167-171). — Soit une réaction équilibrée:

$$nA + mB \not\supseteq A_m B_n,$$

on a:  $\log [A_m B_n] = m \log [A] + n \log [B]$ -log K. Laissant [A] constant et faisant varier [B],  $\log [A_m B_n]$  est fonction linéaire de  $\log [B]$  dont la pente donne n. On a le même résultat en mesurant  $\log D$  (densité optique) quand le complexe est coloré. Par cette méthode et une autre, des variations continues, on a établi que dans les solutions de  $\mathrm{ClO_4K}$  il n'y a pas de complexe coloré. Avec le sulfate il y a prédominance d'union contenant un ion  $\mathrm{Ce}(4+)$  pour un ion sulfate. A des concentrations plus fortes apparaissent des ions contenant plus d'un ion sulfate. La constante d'instabilité a été approximativement déterminée.

Remarques sur la structure de quelques phénylosazones d'après leurs spectres d'absorption; Grammaticakis P. (C. R., 1946, 223, 1139-1141). — Baly et ses collaborateurs admettaient qu'en solution neutre les phénylosazones des α-dicétones existent sous forme hydrazonique (I) et les phénylosazones du phénylglyoxal et du glucose partiellement ou entièrement sous forme azorque (II)

L'auteur mesure les spectres d'absorption des solutions alcooliques dans l'ultraviolet et le visible et conclut, en contradiction avec les travaux précédents, que les phénylosazones du glyoxal, du phénylglyoxal, du benzile et du glucose possèdent dans ces solutions la structure phénylhydrazonique (I).

J. BASTICK.

Les ions cuivriques complexes I. Spectres d'absorption et équilibre du système NO<sub>2</sub>.OCu.OH<sub>2</sub>; Rossiakoff Alexander et Sickman Darrell V. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 442-444). — L'addition des ions nitrites à une solution des sels cuivriques produit une coloration vert foncé correspondant à la formation des complexes. L'étude du spectre d'absorp-

tion de ces solutions dans les visibles et les régions spectrales voisines montre la formation successive, avec une difficulté croissante, des ions complexes: CuNO<sub>2</sub>+, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu, et (NO<sub>2</sub>) -Cu. Il n'y a aucune indication montrant que Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - et CuNO<sub>2</sub>+ sont particulièrement stables ou instables en comparaison avec (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu. La formation des complexes supérieurs n'est pas impossible. La coloration verte de la solution contenant les ions complexes est due à l'absorption dans le rouge et dans le bleu. Ces deux régions d'absorption résultent de l'intensification et du déplacement vers le visible des absorptions normales des ions cuivriques et nitrites.

Spectres d'absorption. III. β-dicétones cycliques; BLOUT Elkan R., EAGER Virginia W. et SILVERMAN Dorothy C. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 566-570). — Les auteurs montrent que les spectres d'absorption des solutions de β-dicétones substituées ailleurs qu'en leurs positions centrales dépendent de l'énolisation et de la dissociation des formes énoliques. La dilution de β-dicétones cycliques produit un accroissement de dissociation et l'augmentation de l'ionisation se traduit par un déplacement spectral vers les grandes longueurs d'onde. Ce phénomène n'a pas lieu par les β-dicétones non cycliques, ces composés étant des acides nettement plus faibles. La dissociation a lieu toutefois aussi bien pour les β-dicétones cycliques que pour les non cycliques par l'addition des alcalins et on constate un déplacement spectral vers les grandes longueurs d'onde. Les auteurs ont déterminé également les spectres de plusieurs dérivés bromés de la diméthyl-5.5 cyclohexanedione-1.3. Ils ont constaté la réduction photochimique du dérivé dibromé en 2 avec la formation de dérivés correspondant monobromé en 2. B. PULLMAN.

Spectre d'absorption des oxyacridines; Albert A. et Short L. N. (J. Chem. Soc., 1945, p. 760-763).—L'étude des spectres d'absorption des 5-monooxyacridines isomères démontre le caractère tautomère de certains de ces composés. Ces spectres ont été comparés avec ceux de l'acridine et des 5 monoaminoacridines.

P. CARRÉ.

Application des spectres d'absorption dans le proche infrarouge (0,9 à 2 μ 7), en lumière naturelle ou polarisée, à l'étude de l'eau contenue dans les divers cristaux; Louisfert J. (C. R., 1946, 222, 1092-1094). — Les études de spectres d'absorption dans le proche infrarouge en lumière polarisée en ce qui concerne les minéraux ont été très peu entamées. Les études ont été faites avec un spectromètre à miroirs non enregistreur, à prisme de Flint sur les minéraux suivants : gypse, SO<sub>4</sub>Cd, 70H<sub>2</sub> et SO<sub>4</sub>Zn, 70H<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>Cu. SOH<sub>2</sub>, zélites, (heulandite, apophyllite, analcime misotype), topaze, béryl, mica. Les cristaux sont étudiés en lamelles très minces. L'auteur a essayé d'interpréter les bandes d'absorption mesurées pour étudier la manière dont l'eau était liée dans les minéraux. L'eau apparaît peu liée dans le topaze et le béryl, au contraire elle est très liée dans les sulfates de cadmium, de cuivre et de zinc. G. BULTEAU.

Interprétation des spectres d'absorption obtenus au moyen de radiations polarisées dans le proche infrarouge (0,9 à 2,5 µ) avec des cristaux contenant de l'eau; Louisfert Mile J. (C. R., 1947, 224, 109-111). - Les bandes de l'eau à l'état liquide se présentent comme très larges et mal définies alors que l'eau de cristallisation donne des maxima beaucoup plus étroits et plus nets. Avec chacun des cristaux, la transmission est mesurée pour quatre orientations du plan de polarisation par rapport aux axes cristallographiques. D'après les mesures, les variations dans les positions des maxima se présentent généralement comme peu importantes et cependant comme supérieures aux erreurs expérimentales. Ainsi qu'on pourrait s'y attendre, la transmission pour une même longueur d'onde, varie suivant la direction du plan de polarisation. L'analyse de ces résultats conduit à deux applications importantes : a) Choix possible pour interpréter une bande d'absorption entre plusieurs vibrations correspondant à des nombres d'ondes peu différents. b) Détermination de l'orientation des molécules d'eau dans la structure cristal-J. BASTICK.

Spectres d'absorption infrarouge de produits de polymérisation d'hydrocarbures; LECOMTE J., LEENDERTSE I. J. et WATERMAN H. I. (C. R., 1947. 224, 193-195). — Les produits préparés ont été observés par la technique habituelle entre 550 et 1400 cm -1 L'étude du spectre d'absorption infra-rouge de ces produits permet de mettre en évidence la nature des composés obtenus. Le diagnostic de la longueur de la chaîne sans ramification se fait entre 7-9 et 13-14 µ; celui de la position de la liaison éthylénique entre 10 et 12 µ. Les naphtènes ne sont pas nettement décelables. Le spectre d'absorption du pinène ne ressemble à celui d'aucun autre hydrocarbure. Dans une même série les produits de polymérisation de poids moléculaires très différents ne présentent pas de variations notables de la position des maxima et de leur intensité. Il n'est donc pas possible de suivre les progrès de la polymérisation en déterminant la longueur des chaînes carbonées. Le spectre caractérise uniquement un « motif » qui permet de mettre immédiatement en évidence la manière dont se fait la polymérisation. J. BASTICK.

Étude du spectre infrarouge entre 5  $\mu$  et 8  $\mu$ . Remarque sur l'absorption, la symétrie et les modes de vibration de la molécule de benzène; DEPAIGNE-DELAY Mme A. et LECOMTE J. (J. Physique, 1946, 7, 33-38). — Une redétermination du spectre d'absorption du benzène liquide entre 5 et 8 µ amène les auteurs à examiner trois bandes fortes ou moyennes, que d'autres auteurs considèrent comme provenant de combinaisons entre deux vibrations fondamentales. Ne rejetant pas cette explication, ils montrent qu'elle n'est pas cependant la seule possible et que ces trois bandes peuvent également s'attribuer à trois vibrations interdites dans le cas de la molécule de benzène (à cause de sa symétrie élevée) mais permises avec des molécules telles que C32 C13 H6 (ohtenues avec l'isotope C13). On indique en étudiant le spectre de la pyridine qui possède exactement les mêmes masses et la même symétrie que les molécules C<sub>5</sub>2C<sup>13</sup>H<sub>6</sub> que l'on trouve, dans cette région, le même nombre de bandes fortes que pour le benzène.

M. MOREAU.

Application de l'infrarouge à l'analyse qualitative et quantitative des constituants des essences; Barchewitz P. (Publications scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, B. S. T., nº 91, 1945, p. 8). — On utilise les spectres d'absorption dans l'infra-rouge proche. Les vibrateurs tels que CH, OH, NH, jouent un très grand rôle dans la formation des bandes d'absorption. Pour interpréter les spectres, on peut se baser sur les lois suivantes: 1º Dans les carbures saturés aliphatiques, on observe deux bandes dues à CH2 et CH3. L'intensité relative des bandes permet de connaître le nombre des CH, et des CH, de la molécule. 2º Dans les carbures éthyléniques et acétyléniques, déplacement des bandes CH= et CH vers les courtes longueurs d'ondes. 3º Dans les cyclanes, on observe une bande CH, double qui correspondrait aux deux formes possibles de molécules du cyclohexane. Les tensions à l'intérieur du cycle produisent un déplacement vers les courtes longueurs d'onde. 4º Dans les carbures cycléniques, les tensions et les doubles liaisons déplacent les bandes CH= vers les courtes longueurs d'onde. 5º Pour le benzène, une bande CH ar. à 8736 A montre que la formule de Kékulé n'est pas acceptable. Dans les aromatiques, un groupement électropositif (OH, NH2, CH3...) produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. L'effet est opposé pour un groupement électronégatif (CI, Br, NO2 ..). Pour des isomères de position, c'est pour le dérivé le plus symétrique que le déplacement est le plus grand. 6º Dans les hétérocycles, il faut noter l'influence de l'hétéroatome, de la nature du cycle, de la non-saturation des valences. La comparaison avec des spectres étalons permet de faire des analyses quantitatives pour des mélanges de trois carbures au maximum, mais la sensibilité n'est pas très grande. J. BASTICK.

Constitution des groupements esters du nitrate de cellulose; Champetier G. et Clément P. L. (C. R., 1947, 224, 199-201). — L'étude des spectres infra-rouges permet de lever certaines indéterminations dans la structure des nitrates de cellulose. Ces spectres coîncident en tous points avec ceux des nitrates alcooliques. Les grandes analogies spectrales observées entre les nitrates alcooliques et les esters d'acide carboxyliques, l'existence d'une double liaison -N=O et >C=O conduisent à justifier pour les groupements étudiés la structure

pour laquelle un atome d'oxygène est relié à l'azote par une liaison semi-polaire relativement labile. Cette constitution s'accorde avec certains caractères physico-chimiques des nitrates de cellulose.

J. BASTICK.

Sur le spectre infrarouge et la structure des dérivés métalliques des amides; Lenormant H. (C. R., 1946, 222, 1293-1294). — Les études ont été reprises sur les amides sodées, trois fréquences sont très intéressantes car elles correspondent presque entièrement à 3 bandes rencontrées dans les sels d'acides gras, ces bandes sont situées vèrs 6 \( \mu \) 35,

 $7~\mu$  30 et 11  $\mu$ ; on ne trouve aucune absorption attribuable aux doubles liaisons C=O et C=N. La structure des amides sodés doit être alors la suivante :

Cette molécule doit posséder des fréquences caractéristiques très voisines de celle du groupement COOionisé. Dans le cas des amides argentiques et mercuriques, on retrouve les bandes vers 6  $\mu$  30, 6  $\mu$  40. Dans le cas du dérivé argentique de la formamide, on identifie également la vibration symétrique de valence du même groupement à la bande 6  $\mu$  63, pour les amides argentiques il se trouve une bande supplémentaire vers 6  $\mu$  précisément là où les amides substituées présentent un fort maximum d'absorption. G. BULTEAU.

Sur l'interprétation du spectre infrarouge des peptides et amides mono- et disubstitués (région de 6\(\mu\)); LENORMANT H. (C. R., 1946, 223, 1133-1134). — Au lieu d'un seul maximum vers 5,70  $\mu$ -5,80 \( \mu\) correspondant \( \mathre{a}\) la vibration de valence C=O que l'on observe pour tous les corps portant un carbonyle, on trouve deux fortes bandes à 6 \mu et 6,40 \mu- $6.50 \mu$ . La bande  $6.40 \mu$ - $6.50 \mu$  est attribuée à l'existence d'une forme spéciale, caractérisée par une véritable ionisation de la liaison N-C du radical N-substitué. La bande 6 \mu est due à la vibration de valence C=O fortement déplacée vers les grandes longueurs d'onde par le voisinage immédiat de l'azote qui agit dans le même sens, mais plus fortement que le noyau phényle. J. BASTICK.

Sur une nouvelle fréquence de vibration de l'acide nitrique active dans l'infrarouge, inactive dans l'effet Raman; Freymann M. et R. (C. R., 1946, 222, 1339-1341). — En confrontant diverses substances renfermant le groupe NO<sub>3</sub> tels que le nitrate de méthyle, l'acide nitrique, la nitrocellulose, l'heptanitrate de β-méthyle cellobiose les auteurs ont observé une fréquence active dans l'infrarouge vers 750 cm² environ (771-792 cm² pour NO<sub>3</sub>H vapeur). Pour NO<sub>3</sub>H et NO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> on peut affirmer que cette fréquence est inactive dans l'effet Raman. G. BULTEAU.

Spectre Raman de l'oxyde azotique liquide; JANDELLIER Y. et MAYENCE J. (C. R., 1946, 222, 1343-1345). — L'oxyde azotique utilisé a été préparé par l'action de l'acide sulfurique sur le nitrite de potassium, à l'état liquide l'oxyde azotique est coloré en bleu, comme raie excitatrice les auteurs ont utilisé la raie 4358 Å. Une première pose de 12 heures avec un arc et sans filtre n'a donné aucune raie Raman. Les auteurs ont alors fait une seconde pose de 142 heures avec deux arcs, comprenant 36 heures sans filtre et le reste avec un filtre à la rhodamine, la pose a été interrompue toutes les 36 heures pour redistiller l'oxyde azotique qui devenait vert. Sur le cliché apparaissent deux raies Raman d'intensités égales, la première à 1862,5 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration NO, la seconde à 259,5 cm<sup>-1</sup>, l'existence de cette raie prouve que l'oxyde azotique liquide n'est pas uniquement formé de molécules NO simple. L'hypothèse de molécules doubles linéaires liées par l'azote rend bien compte des résultats.

G. BULTEAU.

Étude d'ensemble des spectres Raman des molécules pentatomiques tétraédriques; Del-WAULLE Mile M. C. et François F. (J. *Physique*, 1946, 7, 53-58).

Spectres d'absorption de dérivés mono et disubstitués du benzène; DEPAIGNE-DELAY Mme A. et LECOMTE J. (J. Physique, 1946, 7, 38-42). — Les auteurs étudient, entre 5 µ et 8 µ, les spectres d'absorption d'une cinquantaine de dérivés mono ou disubstitués du benzène, qui, pour la plupart, n'auraient pas encore été mesurés dans cette région. Classant les substances par ordre de poids moléculaires croissants ils voient apparaître, en passant de l'une à l'autre, des suites de bandes, qu'ils ont essayé d'identifier avec des modes de vibrations déterminés. Ils obtiennent ainsi, un ordre de grandeur pour les fréquences de plusieurs vibrations du benzène, inactives à la fois dans l'absorption et la diffusion, pour lesquelles les interdictions se trouvent levées lorsqu'on passe à des dérivés mono et disubstitués.

M. MOREAU.

Aperçu succint du développement de la spectroscopie électronique des molécules polyatomiques; Duchesne J. (J. Physique, 1946, 7, 97-104). — L'auteur retrace brièvement les principales étapes du développement de la spectroscopie électronique des molécules polyatomiques. Il souligne en particulier les principes sur lesquels elle repose et les méthodes les plus fructueuses qui ont été utilisées. Illustrant par les exemples les plus caractéristiques, les spectres discontinus et continus, il montre notamment l'efficacité de la spectroscopie pour l'analyse de problèmes chimiques et, en particulier, pour l'étude des radicaux libres.

M. Moreau.

Emploi de la spectrographie Raman pour l'étude des carburants contenant des cétones ou des alcools; Andant A. (Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, B. S. T., nº 103). - La méthode déjà appliquée aux mélanges de carbures (voir B. S. T., nº 91) est utilisée pour l'analyse des mélanges de cétones et d'alcools des carburants naturels. Le nombre et l'intensité des raies sont moins grands que pour les carbures d'où une difficulté pour la caractérisation de certains constituants. Mais ceci ne gêne pas les déterminations quantitatives qui se font d'après l'intensité des raies. La fluorescence de certaines cétones peut être éliminée par distillation, mais celle des mélanges cétones-alcools en certaines proportions est une propriété constitutive. La détermination quantitative se fait sur la raie caractéristique de la liaison C-C et est contrôlée sur celle de la fonction C-O. La précision est de 3 à 4 %.

J. BASTICK.

Application de la spectrographie Raman à l'analyse des essences; Andant A. (Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, B. S. T., nº 91, 1945, p. 3-7). — L'auteur a mis au point un appareil permettant la photographie de huit spectres dans des conditions rigoureusement iden-

tiques. La comparaison des spectres obtenus avec ceux de mélanges connus permet l'analyse rapide de mélanges contenant au maximum trois carbures. La précision est de 2 à 3 % dans le cas général. La méthode ne s'applique pas: 1° aux carbures saturés à chaîne ramifiée; 2° aux mélanges colorés en jaune qui absorbent la raie excitatrice indigo; 3° aux mélanges fluorescents.

J. BASTICK.

Contribution à l'étude au moyen de l'effet Raman des mélanges de PCl<sub>3</sub> et de Br<sub>3</sub>P. Mise en évidence de deux chlorobromures Cl<sub>2</sub>BrP et ClBr<sub>2</sub>P; Delwaulle Mle M. L. (C. R., 1947, 224, 389-391). — L'auteur caractérise les molécules Cl<sub>2</sub>BrP et ClBr<sub>2</sub>P par l'apparition dans le spectre Raman des mélanges de Cl<sub>3</sub>P et Br<sub>3</sub>P de six raies nouvelles parmi lesquelles trois sont voisines des fréquences S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, de OCl<sub>2</sub>BrP et doivent correspondre aux trois raies de déformation de Cl<sub>2</sub>BrP, les trois autres voisines des fréquences δ<sub>1</sub>, δ<sub>2</sub>, δ<sub>3</sub> de OClBr<sub>2</sub>P correspondent à celles de PClBr<sub>2</sub>. L'existence des chlorobromures est donc mise en évidence de façon irréfutable. Ils prennent bien naissance dans une réaction équilibrée entre Cl<sub>3</sub>P et Br<sub>3</sub>P. Il est impossible de les isoler à l'état de pureté.

J. BASTICK.

Les capacités calorifiques à haute température de l'éthane et du propane; Dailey B. P. et Felsing W. A. (J. Amer. Chem. Soc. 1943, 65, 42-44). — Les mesures ont été réalisées entre 100 et 425° en utilisant un calorimètre adiabatique du type Bennewitz et Schulze. Les auteurs comparent leurs résultats à ceux des autres chercheurs, et indiquent les modifications qu'ils ont apportées à l'appareillage utilisé.

États d'énergie des solides: preuve par des données thermiques de l'existence de niveaux de faible énergie électronique dans l'ion europium. La capacité calorifique du sulfate d'europium octohydraté de 60° à 300° K; Long E. A. et Negraff R. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 46, 1346-1349). — La méthode consiste essentiellement à comparer la capacité calorifique de (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Eu, avec celle de (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>. Toute différence entre les capacités calorifiques des 2 sels pouvant être en effet attribuée à une excitation électronique. Ahlberg et Freed (ibid., 1935, 57, 431).

J. Chauveau.

Capacités calorifiques moléculaires à haute température de l'oxyde d'aluminium, du sulfate d'aluminium, du sulfate de potassium, du sulfate d'ammonium et du bisulfate d'ammonium; Shomate C. H. et Naylor B. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 72-75). — Tableau de mesures faites entre 200° et 1.500° suivant la stabilité thermique du corps. Équations représentant les capacités calorifiques et chaleurs spécifiques; données de l'entropie et de l'énergie libre. Chaleurs de fusion de  $\mathrm{SO_4K_2}$  et  $\mathrm{SO_4HNH_4}$ ; chaleur de transition de  $\mathrm{SO_4K_2}$ .

L. SAVIDAN.

Sur les diamètres moléculaires de l'hydrogène, du deutérium et de l'hydrure de deutérium; VIAL-LARD R. (C. R., 1946, 223, 1128). — H. C. Torrey, A. B. Cleave et O. Maas, à la suite de travaux importants, admettent que les molécules d'hydrogène, de deutérium et d'hydrure de deutérium ont des diamètres égaux à 0,2 % près. En 1937, C. Halpern et E. Gwathmey appliquant la mécanique ondulatoire aux calculs de la théorie cinétique sont conduits à considérer du point de vue théorique deux sections efficaces caractérisant chaque sorte de molécule. Il en résulte que la viscosité de l'hydrogène doit, à température donnée, dépendre de sa teneur en variété para. L'auteur, interprétant à la faveur de cette conception des variations du rapport des coefficients de viscosité du deutérium et de l'hydrogène pour différentes températures, est conduit à attribuer au deutérium et à l'hydrure de deutérium des sections efficaces dont le rapport à celle d'un hydrogène fictif à molécules identiques, serait  $0.964 \pm 0.003$  et  $0.891 \pm 0.003$ .

J. BASTICK.

Relation entre la viscosité limite  $(\eta)$  et le degré de polymérisation osmotique des hauts polymères à molécules filiformes; Fournier M. et Thiesse X.  $(G.\ R.,\ 1946,\ 222,\ 1437-1439)$ . — On avait trouvé une telle relation pour les polyamides du type Perlon. Les auteurs ont montré qu'une loi analogue était applicable aux acétates et aux chlorures de polyvinyle. La formule théorique de Kuhn se vérifie avec une bonne approximation.

H. RICHET.

Capacités calorifiques et rotation interne du n-butane et de l'isobutane; Dailey B. P. et Felsing W. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 44-46). — Les auteurs ont mesuré ces capacités calorifiques gazeuses entre 100 et 425°. Ils donnent les courbes de variation correspondantes qui sont pratiquement linéaires. Se basant sur les résultats ils discutent la structure des deux molécules de butane. Ils en concluent que, contrairement à l'avis de précédents chercheurs, on ne peut attacher à ces résultats aucune signification spéciale.

H. RICHET.

### CONSTANTES DES CORPS

Note sur une méthode d'estimation du nombre de Prandtl des liquides; Denbigh K. G. (J. soc. Chem. Indusir. London, 1946, 65, 61-63). — Le nombre de Prandtl qui entre dans la théorie des transmissions de chaleur dans les fluides est défini par la relation:

$$(Pr) = \frac{Cp\eta}{K}$$

où Cp est la chaleur spécifique à pression constante,  $\eta$  la viscosité et K le coefficient de conductibilité thermique du fluide. Dans le cas des gaz la théorie cinétique montre que le nombre de Prandtl modifié :  $C_{V}\eta/\kappa$  doit être le même pour tous les gaz monoatomiques et égal à 0,4 quelque soit la température. Pour tous les gaz le vrai nombre de Prandtl est com-

pris entre 0,7 et 1; pour les liquides sa valeur varie entre 3 et 10.000. L'auteur a examiné la possibilité de relier le nombre de Prandtl avec d'autres propriétés physiques dont la valeur est généralement connue.

Les chaleurs de vaporisation de quelques hexanes; Lemons J. F. et Felsing W. A. (J. Amer.

Chem. Soc. 1943, 65, 46-48). — Les auteurs ont déterminé entre 0 et — 70° les densités liquides du n-hexane, du méthyl-2 pentane et du diméthyl-2.3 butane, puis ils ont fixé les chaleurs de vaporisation de ces 3 hexanes dans un intervalle de température de 20° autour de leurs points d'ébullition.

H. RICHET.

### PHYSIQUE CRISTALLINE

Observations sur les effets du déséquilibre cristallogénétique; DEICHA G. (C. R., 1946, 223, 1155-1156). — L'auteur insiste sur le fait que ce déséquilibre, selon qu'il est plus ou moins poussé, est le facteur essentiel de la variété et de la complexité de la cristallisation. Il prend comme exemple le cas de l'épitaxie, c'est-à-dire le dépôt orienté d'une espèce cristalline sur un support cristallin constitué par une espèce différente. Il réalise pour la première fois l'épitaxie de CINa et de CIK sur des lamelles de clivage du mica. Le déséquilibre cristallogénétique intervient aussi dans les phénomènes de syncristallisation et en particulier dans la formation des macles et groupements. L'auteur montre aussi expérimentalement que beaucoup de faciès cristallographiques naturels sont des faciès de déséquilibre. J. BASTICK.

Dimorphisme du fluorure d'aluminium trihydraté; Ehret W. F. et Frere F. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 64-68). — Suivant les conditions de préparation il y a prédominance d'une forme  $\alpha$  métastable ou  $\beta$  stable. La solubilité de la forme  $\alpha$  est supérieure à celle de la forme  $\beta$  qui se fixe à 0,41 % en masse. La forme  $\beta$  est stable à 25° dans les conditions hygrométriques habituelles et la transformation  $\alpha$  en  $\beta$ , lente à 25° (9 mois en solution) se fait en quelques heures à 100°. La diffraction par les rayons X confirme ce dimorphisme.

Sur une des causes possibles de la triboluminescence; Curie M. et Prost M. (C. R., 1946, 223, 1125). - Pour expliquer le phénomène de triboluminescence Lenard avait admis la production momentanée de rayons cathodiques qui excitent la luminosité de la substance. Le spectre de l'azote qui se superpose au spectre principal et disparaît dans le vide, semblait confirmer cette hypothèse. Opérant avec SZn, vers 200º et sous une pression inférieure à 10-4 mm de mercure, les auteurs constatent que le phénomène reste inchangé. L'explication précédente, liée à la présence de gaz, ne peut plus être retenue. Par clivage entre des plans contenant des ions de même signe, il y aurait production de champs interioniques intenses et on pourrait rattacher la triboluminescence à l'électroluminescence pure dans les cristaux, mise en évidence par G. Destriau.

J. BASTICK.

Nouvelle méthode pour déterminer au moyen des rayons X l'orientation cristallographique d'une section plane de monocristal sépais; GRAFR. (C. R., 1946, 223, 1152-1154). — Cette méthode consiste à réaliser un diagramme en rayonnement polychromatique sous incidence oblique; l'angle d'incidence optimum est voisin de 60°. Le dépouillement

des clichés se fait avantageusement par la projection stéréographique. La méthode a été appliquée à des faces naturelles de minéraux cubiques: (102) de pyrite, (100) et (111) de fluorine, (100) de sel gemme, (101) de blende. L'erreur extrême est inférieure à 2°. Cette méthode fournit des diagrammes plus rapidement que la méthode en retour et s'applique même à des cristaux imparfaits comme ce fut le cas pour un monocristal de cuivre.

J. BASTICK.

Examen aux rayons X d'esters chlorés de quelques acides gras à longue chaîne; Brenet J. (J. Physique, 1946, 7, 139-144). — L'étude a porté sur l'orientation et la structure d'esters chlorés d'acides gras à longue chaîne. Des diagrammes pris au cristal tournant l'auteur a pu déduire: 1º la tendance très marquée à l'orientation de ces molécules; 2º la loi de variation des longueurs moléculaires en fonction du nombre d'atomes de carbone; 3º une généralisation de la théorie de Shearer, pour le calcul de la distribution des intensités des raies du diagramme en fonction de l'ordre de réflexion, dans le cas de molécules possédant plusieurs centres de diffraction à forte densité électronique le long de la chaîne.

M. MOREAU.

Cristaux complets et incomplets; ADDINK N. W. H. (Nature, 1946, 157, 764). — Les imperfections constatées dans la finesse des réflexions des rayons X et les divergences trouvées dans la détermination du nombre d'Avogadro N à partir du volume de la maille cristalline et de la densité, ne sont pas seulement dues à la structure en mosaïque, mais également à la présence de manques ou d'ions interstitiels dans la structure. Ceci permet de définir un coefficient exprimé en % et relatif au caractère plus ou moins complet du cristal. Valeur de ce coefficient pour différents cristaux, celui du diamant étant a priori égal à 0 (cristal complet). Plus la valeur trouvée pour N est grande, plus le cristal est incomplet. Différence, pour les halogénures alcalins entre les cristaux obtenus à partir des solutions (complets) ou par fusion (incomplets). P. OLMER.

Topographie d'une face d'un cristal de diamant; Tolansky S. et Wilcock W. L. (Nature, 1946, 157, 583). — Examen d'une face naturelle octaédrique par la technique de l'interféromètre à faisceaux multiples. Une reproduction photographique montre la finesse des franges obtenues. Les légères dépressions triangulaires remarquées à la surface seraient dues, non à des figures de corrosion, mais à la croissance du minéral. La profondeur de ces dépressions serait de 60 à 600 Å. Il est probable que la courbure des faces du diamant est également due à un effet de croissance.

Topographie des faces cristallines; Bunn C. W. et Emmett H. (Nature, 1946, 158, 164). — Les petits pointements triangulaires observés par Tolansky sur les faces des diamants (ibid., 1946, 157, 583) ne leur sont pas particuliers. Dans l'étude de la croissance d'autres cristaux, les auteurs ont souvent remarqué des pointements analogues, plus ou moins réguliers. Conditions de formation de ces irrégularités, épaisseurs des couches qui les constituent. Cette épaisseur, variable suivant la position sur la face cristalline, serait responsable des faces vicinales courbes souvent observées.

Micrographies électroniques des molécules d'une face cristalline; PRICE W. C. et WYCKOFF R. W. G. (Nature, 1946, 157, 76). — Etude de la distribution à deux dimensions des macromolécules d'un virus de plante formant la surface d'un monocristal. On prépare une suspension de petits cristaux de ce virus purifié, on la fait sécher à l'air sur une lame porte-objet et on la métallise par pulvérisation à l'or d'une manière telle que chaque aspérité porte une ombre » ayant à peu près 5 fois sa hauteur. Le film d'or ainsi constitué est détaché après enrobage dans un film de collodion et examiné au microscope électronique. Difficultés rencontrées. Deux reproductions photographiques donnent, avec un grandissement de 26.000, l'arrangement régulier des macromolécules constituant la surface du cristal de virus.

P. OLMER.

Études des oxydes de plomb. VI. Effet du broyage sur les figures de diffraction des rayons X des mélanges contenant des oxydes de plomb; CLARK G. L. et KERN S. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1637-1641). — Disparition des lignes de diffraction des rayons X caractéristiques de OPb après broyage des oxydes rouge et jaune de Pb avec O2Pb. Les auteurs prouvent: 1º qu'il n'y a pas eu oxydation de OPb en O2Pb; 2º qu'il n'y a pas eu formation d'une solution solide de OPb dans O2Pb ni formation d'un composé complexe; 3º que, bien que l'absorption de CO2 par OPb soit très augmentée, cette explication ne peut être retenue; 4º que OPb perd également son pouvoir de diffraction après broyage avec d'autres composés comme SO<sub>4</sub>Pb; 5º que dans un mélange I2Pb et OPb, le pouvoir de OPb est maintenu et celui de I<sub>2</sub>Pb supprimé. I<sub>2</sub>Pb agit comme lubrifiant et empêche la distorsion de J. CHAUVEAU. OPb.

Cellulose hydratée de la fibre de jute; Sirkar S. C. et Saha N. N. (Nature, 1946, 157, 839). — Différents changements de structure de la cellulose de la racine par traitement avec des solutions de soude caustique de concentrations différentes à des températures différentes et sous des tensions différentes: celluloses hydratées et « celluloses aqueuses ». Le traitement d'une fibre de jute brut, non tendue, par une solution à 30 % de HONa donne, après lavage et séchage, un diagramme de diffraction aux rayons X d'un type différent de ceux des celluloses hydratées et aqueuses. Tableau donnant les intervalles réticulaires correspondant aux principales taches, dans les différents cas. Le diagramme indique également un accroissement de la taille des micelles,

mais une perturbation de leur orientation le long de l'axe de fibre.

Rotation moléculaire dans la kératine; King G. (Nature, 1946, 158, 134). — Augmentation anormale de la constante diélectrique au cours de la sorption de liquides polaires, eau, acide formique, alcool méthylique par la kératine. Cette augmentation n'est pas seulement due au moment dipolaire du liquide absorbé, surtout pour l'acide formique et l'eau, comme le montrent les courbes obtenues. Les mêmes phénomènes ont été constatés dans les systèmes gélatine-eau, et ils sont liés à des modifications des propriétés mécaniques du système. Expériences réalisées sur des fibres de laine dont on détermine, au cours de la sorption, le module de rigidité. On émet l'hypothèse que l'augmentation de la rotation des groupes polaires dans les chaînes polypeptidiques serait responsable de ces deux phénomènes.

Propriétés frictionnelles de la laine; Thomson H. M. S. et Speakman J. B. (Nature, 1946, 157, 804). Différentes causes invoquées pour expliquer le rétrécissement, de la laine, Pour élucider la nature de ce rétrécissement des fibres de laine bien calibrées sont soumises à une pulvérisation sur leur surface d'une mince couche d'or ou d'argent (épaisseur 0,03 µ). Des photomicrographies, de grossissement 100 à 250, montrent bien la structure écailleuse de la surface. Ces fibres dorées ou argentées se prêtent remarquablement bien aux mesures de rugosité dont on étudie la variation en fonction de l'épaisseur de la pellicule déposée. Il semble donc bien établi que la cause du rétrécissement de fibres de laine est bien due à une surface écailleuse dirigée, et non à une structure moléculaire particulière comme l'avançait Martin.

P. OLMER.

Effet de la chaleur sur la laine, le coton et le nylon; Lloyd A. O. (Nature, 1946, 157, 735-736). --On sait que les différentes fibres textiles présentent une modification de leurs propriétés physiques, extensibilité, résistance à la rupture, élasticité, etc., si l'on vient à les chauffer. Cette détérioration physique s'accompagne de phénomènes chimiques que l'on peut mettre en évidence en mesurant le pH d'extraits aqueux au fur et à mesure que la durée du chauffage augmente. Pour la laine et le coton, la baisse de pH. d'abord rapide, devient régulière après 12 heures, alors que pour le nylon, après une baisse initiale, le pH se stabilise et demeure remarquablement constant et voisin de 4. Tableaux et courbes donnant les résultats des mesures ainsi que la technique de l'opération. Dans le cas de la laine, cette augmentation d'acidité serait due à la transformation et à l'oxydation du soufre présent en acide sulfurique. Pour le coton et le nylon, la cause chimique de cette variation de pH n'est pas encore élucidée.

Théorie des trous de l'état liquide; Tseng Tse-Pu (Nature, 1946, 157, 873-874). — Une théorie quasichimique de l'état liquide, analogue à la théorie des trous de Fürth, peut être édifiée en transposant le concept d'agrégats de la théorie des systèmes condensés de Band-Frenkel, dans la théorie d'Eyring. Dans le liquide, les « trous » correspondent à des agrégats

« négatifs », dans la vapeur on peut considérer des agrégats positifs, équilibre dynamique. On peut calculer le nombre moyen de ces agrégats à une certaine température en se basant sur la densité et la tension superficielle du liquide. P. OLMER.

Sur la lumière diffusée vers l'arrière par les cristaux liquides; Chatelain P. (C. R., 1947, 224, 130-131). — L'auteur opère avec une préparation orientée de paraazoxyanisol dans sa phase nématique, placée normalement au faisceau de lumière excitatrice et limitée par deux lames parallèles. L'état de polarisation de la lumière diffusée vers l'arrière est analogue à celui de la lumière diffusée vers l'avant pour des directions symétriques. L'intensité diffusée vers l'arrière est inférieure à celle diffusée vers l'avant.

Compte tenu de la réflexion partielle du faisceau excitant sur lui-même, l'intensité de la lumière diffusée vers l'arrière est très lentement croissante quand on s'écarte du faisceau direct. La dissymétrie du diagramme représentant la brillance en fonction de l'angle de diffusion est considérable et caractéristique d'une diffusion par de grosses particules. D'après la relation de Rocart, le diamètre de ces particules serait de  $0.2~\mu$  à  $0.3~\mu$ . On peut donc admettre que dans cette préparation il existe des groupements de molécules de  $0.2~\mu$  à  $0.3~\mu$  de diamètre dans lesquels les molécules seraient sensiblement parallèles. Ces groupements sont séparés par des couches de passages où l'orientation des molécules est désordonnée.

J. BASTICK.

## CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES - THERMOCHIMIE

La vitesse des réactions chimiques et les réactions en chaînes; Christiansen J. A. (Fys. Tidss., 1946, 44, 32-46). — Étude des diverses conditions agissant sur la vitesse d'un certain nombre de réactions chimiques et en particulier de l'explosion dans le cylindre d'un moteur à essence.

H. TSCHERNING.

Étude photo-colorimétrique de l'oxydation de l'oxyde nitrique à basse pression; SMITH J. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 74-78). — L'oxydation conduit à un dioxyde qui est brun et dont la concentration peut être estimée électrophotométriquement. Les mesures ont été faites à 0 et 25°, et entre des pressions de 0,5 à 50 mm. H. RICHET.

Études sur l'hydrogénation en phase gazeuse et les réactions de polymérisation; Burnham H. D. et Pease R. N. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1404-1410). — La polymérisation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et l'hydrogénation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont empêchées par l'addition initiale d'une petite quantité de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; celui-ci se combinerait aux radicaux libres et romprait ainsi la chaîne des réactions. Au contraire N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n'empêche ni la polymérisation ni l'hydrogénation de CH<sub>3</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, mais au contraire les accélère.

J. CHAUVEAU.

Départ d'acide chlorhydrique induit dans les éthanes substitués; BARTON D. H. R. (Nature, 1946, **157**, 626-627). — Au cours de l'étude du départ de ClH du dichloroéthane par chauffage, l'auteur trouve que la vitesse de cette réaction de pyrolyse dépend beaucoup de la présence de faibles quantités d'oxygène ou de chlore, et de la pureté du dichloroéthane employé: un tableau résume les résultats numériques de cette étude. Dans tous les cas, il ne se forme que du chlorure de vinyle. La réaction première, pyrolyse simple, ne dépend que peu de la surface du récipient. La réaction induite par l'oxygène ou le chlore dépend au contraire beaucoup des dimensions linéaires du récipient, augmentant avec elles. Elle dépend également énormément de la présence de traces de substances inhibitrices, alcools aliphatiques ou hydrocarbures. Etude du brome et de l'iode remplaçant le chlore. Etude sur d'autres éthanes substitués, influence de la structure. Ces réactions induites ont le caractère de réactions en chaîne, les énergies d'activation de la pyrolyse induite du dichloroéthane étant inférieures à celles de la réaction non catalysée, mais elles n'expliquent pas l'influence de la structure moléculaire de l'éthane substitué.

P. OLMER.

Mécanisme de la thermolyse de N<sub>3</sub>Na; AUDU-BERT R. et ROBERT-LUNG J. (C. R., 1946, 222, 1228-1229). - La thermolyse de l'azoture de sodium s'accompagne d'émission de rayonnement ultra-violet, la mesure de cette émission révèle deux réactions photogéniques caractérisées par une énergie d'activation différente. L'étude de la cinétique montre l'existence de deux processus différents dans le mécanisme de la décomposition. Les auteurs se sont demandés si les deux énergies d'activation mises en évidence par l'analyse photogénique n'étaient pas en rapport avec les deux processus de décomposition. De l'ensemble des études faites, il ressort que le temps t après lequel se produit lors de la réaction de décomposition une réaction vive diminue à pression initiale égale quand la température augmente, et à température constante, augmente quand la pressoin initiale croît. Les auteurs ont déduit de leurs études cinétiques la température à laquelle la réaction s'amorce en un temps de l'ordre de celui exigé pour les mesures photogéniques (5 m), ils ont trouvé 375°±10 et par photogenèse 365° = 8°. Cette concordance permet de penser que les deux processus émetteurs de photons sont reliés aux processus cinétiques. G. BULTEAU.

Sur l'évolution des systèmes hétérogènes solide-gaz; Vieillard R. (C. R., 1946, 222, 1233-1235). — Une étude de deux types de courbes, caraçtéristiques de l'évolution isotherme de systèmes hétérogènes A solide + B gaz -> C solide a déjà été faite. Mais ces deux types de courbes ne sont pas les seules que l'on peut rencontrer au cours de l'étude de ces systèmes, c'est dans le cas de la fixation isotherme de l'hydrogène ou du deutérium par le gadolinium. La forme de ces dernières courbes est en S tandis que celles des deux premiers types sont linéaires ou paraboliques. Lors de la fixation isotherme du gaz par le métal, il faut admettre que l'absorption est d'abord limitée aux couches superficielles puis doit entrer en jeu la pénétration des molécules du gaz par la formation du produit de la réaction vers le réseau normal. A l'intérieur du réseau les molécules gazeuses se transforment en atomes, puis par diffusion des atomes vers les couches profondes il y a dilatation du réseau métallique. Au point de vue pratique on doit conclure que la réaction au début est caractérisée par une augmentation de vitesse due surtout à un déplacement d'équilibre qui est favorisé par la dissociation.

Combustion du carbone; ARTHUR J. R. (Nature, 1946, **157**, 732-733). — Dans le calcul du bilan thermique d'un lit de combustible en combustion, on a trouvé un déficit d'énergie au point où la concentration en oxygène devient insignifiante et la concentration en CO<sub>2</sub> maximum. Cette énergie réapparaît plus loin, au cours de la traversée du combustible par les gaz. Expériences réalisées avec un tube de carbone, chauffé électriquement et traversé par un courant d'oxygène. La cause vraisemblable de ce déficit énergétique serait due à une prise d'essai défectueuse des gaz qui, s'ils contiennent encore du CO et de l'O, continuent à réagir au cours de leur prélèvement. L'auteur emploie donc un système de prise d'essai permettant de « tremper » rapidement les gaz soustraits. On trouve qu'au voisinage même de la paroi, la teneur en CO est appréciable (0,5 à 2 %) alors qu'elle est à peu près nulle en phase gazeuse. Des résultats différents sont obtenus en utilisant des inhibiteurs (Cl2, CCl4, POCl3) mélangés aux gaz. Dans ce cas, la proportion de CO trouvée est fortement augmentée par suite de l'arrêt de l'oxydation en phase gazeuse de l'oxyde de carbone. P. OLMER.

Mécanisme de la combustion du graphite; LETORT M. et MARTIN J. (Nature, 1946, 157, 874-875). — Expériences réalisées pour montrer l'importance des « oxydes superficiels » dans l'oxydation du carbone. On mesure la vitesse de combustion par dosage des produits de la réaction. Cette vitesse ne varie pas si l'échantillon, préalablement dégazé, est gardé dans l'azote, avant la combustion, à la température de l'expérience. Si, au contraire, on fait subir à l'échantillon une « pré-combustion » dans l'air, de quelques minutes et qu'on le garde ensuite dans l'azote pendant un temps plus ou moins long, la vitesse est augmentée et la combustion est plus complète. Il s'est formé au contact de l'air une couche superficielle qui « murit » peu à peu dans l'azote. Cette couche se détruit peu à peu au cours de la combustion, la vitesse diminuant corrélativement. Courbes donnant les résultats des expériences.

P. OLMER.

Combustion du carbone et de l'oxyde de carbone; Bridger G. W. (Nature, 1946, 158, 236). — Résultats d'expériences poursuivies à des températures de 800 à 1000° C. Etude du rapport CO/CO + CO<sub>2</sub>, augmentation de ce rapport par addition de faibles quantités d'inhibiteurs, tels que Cl<sub>2</sub>, CIH, CCl<sub>4</sub>, à l'air envoyé sur le lit de coke. Cette inhibition présente en fonction de la température, une hystérésis remarquable. Explication de ces faits par une théorie faisant intervenir des réactions en chaînes. Application à la combustion du carbone.

P. OLMER.

Sur des anneaux multiples de Liesegang; VEIL Mue S. (C. R., 1947, 224, 115-116). — L'auteur a déjà mis en évidence les anneaux rougeâtres dépourvus de relief susceptibles d'être produits par diffusion de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> dans la gélatine imprégnée de NO<sub>2</sub>Ag. Cette fois, substituant CrO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> à Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub>, on observe une modification de la figure qui présente une succession d'anneaux multiples. En fonction du numéro d'ordre les racines carrées des lacunes successives affectent une croissance sensiblement linéaire. Au delà d'une certaine distance de la goutte, les anneaux deviennent triples puis quadruples. Comme dans le cas du Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub>, il y a précipitation du chromate d'argent sous deux phases distinctes, coexistence qui évoque les étapes de la génération des précipités cristallins envisagés par Van Hook. Aucune formation striče sous-jacente, du type secondaire, n'a été discernée. Les cinétiques des deux réactions NO3Ag-CrO4K2 et NO3Ag-Cr2O7K2 seraient différentes.

J. BASTICK.

Autoxydation des hydrocarbures; ARDITTI (Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, B. S. T., no 103, p. 6). - Cette étude est faite sur l'hexadécane normal préparé à l'état pur par hydrogénation de l'hexadécène. Les expériences sont effectuées à une température bien déterminée dans l'intervalle 100°-152°. La lenteur de la réaction à ces températures nécessite un appareil spécialement conçu pour la mesure précise des volumes gazeux. L'étude cinétique montre trois périodes: 1º. Une période dite d'induction. 2º Une période moyenne où la vitesse de réaction est constante pour une température donnée; le logarithme de cette vitesse est fonction linéaire de la température. On en déduit que parmi toutes les réactions qui peuvent se produire, la réaction à vitesse minima est la même dans tout l'intervalle envisagé. 3º Une période terminale pendant laquelle la vitesse tend lentement vers zéro. L'étude des produits liquides et gazeux formés conduit à envisager le schéma suivant: (1) carbure + oxygène → Alcoylperoxyde; (2) Alcoylperoxyde → Aldéhyde → Peroxyde d'aldéhyde → acide + oxygène naissant; (3) carbure + oxygène naissant -> alcoylperoxyde → réaction (2).

Préparation et étude des propriétés physicochimiques de quelques carbures isomères aliphatiques; MAMAN A. (Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, B. S. T., nº 91, p. 13). - Pour obtenir des renseignements aussi précis que possible sur les propriétés des carbures, l'auteur les prépare par synthèse à l'état pur. L'hexane et ses isomères ont été étudiés précédemment (Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, nº 66, 1935). - Ici, l'auteur étudie les octanes. Il indique les préparations de l'octane normal et de dix-sept de ses isomères, leurs principales propriétés physico-chimiques: densité, température critique de solubilité dans l'aniline, indice de réfraction (raie D), dispersion. Les températures d'apparition de CO dans les produits de combustion lente renseignent sur le pouvoir détonant : elles sont consignées en un tableau. L'auteur à établi également que la détonation diminue quand deux carbones tertiaires se rapprochent dans une chaîne, qu'elle disparaît quand la molécule contient: 1º Deux carbones quaternaires voisins (2.2.3.3-tétraméthylbutane); 2º Un tertiaire et un quaternaire voisins (2.2.3 et 2.2.4 triméthylpentanes); 3° Trois carbones tertiaires voisins (2.3.4-triméthylpentane). Enfin l'intérêt des dicétones des dialdéhydes, des diétheroxydes, cycliques et acycliques des dérivés nitrés comme antidétonants semble certain (1.2.4-dinitrotoluène, α-mononitronaphtalène).

Sur la déflagration des mélanges suroxygénés de gaz de ville et d'air; Guénoche H. et LAFFITTE P. (C. R., 1947, 224, 51-53). — Les auteurs utilisent pour cette étude un tube de verre de 26 mm de diamètre intérieur et de 56 cm de long, fermé à une extrémité. La progression de la flamme est enregistrée par la méthode photographique de Mallard et Le Châtelier. La teneur en O2 des mélanges varie de 21 à 59 %. On distingue trois phases dans la propagation: un mouvement uniforme d'assez courte durée, un mouvement ondulatoire très régulier et de faible amplitude, puis un mouvement vibratoire proprement dit dont les caractères varient avec la composition du mélange. Si la concentration en O2 est supérieure à 30 %, la vitesse moyenne de la flamme reste sensiblement constante. Pour les très fortes teneurs en O. on a détonation. Au voisinage de la limite inférieure d'inflammabilité, la flamme n'occupe pas toute la section du tube, elle se déplace le long de la partie supérieure. Au voisinage de la limite supérieure, on observe la propagation de deux fronts de flammes successifs et nettement différenciés par leur forme et leur couleur. J. BASTICK.

Un nouveau phénomène de flamme; BRINSLEY F. et Stephens S. (Nature, 1946, 157, 622). — Mise au point d'une méthode rapide permettant de déterminer directement le besoin en air correspondant à la combustion complète d'un gaz déterminé. Description de l'appareil. Un brûleur alimenté par des proportions connues d'air et de gaz est enfermé dans un espace suffisamment clos pour que la flamme soit entourée des produits de sa combustion : aspect de la flamme vue en chambre noire dans le cas d'un excès d'air, coloration des différents cônes observés. Au fur et à mesure que le rapport air/gaz diminue, l'aspect de la flamme varie et à un certain moment, il se forme à la base de celle-ci une sorte de calice bleuviolet séparé du reste de la flamme par un espace obscur. L'analyse spectrochimique y décèle les raies du soufre, ce qu'on peut expliquer par la réaction :  $2 \text{ SO} \Rightarrow \text{SO}_2 + 1/2 \text{ S}_2$ . A la température de la flamme, celle-ci est d'abord constituée presque uniquement de SO et il faut une forte baisse de température pour obtenir la formation du soufre. Ceci expliquerait le phénomène du « calice » et de l'espace obscur. Expériences réalisées avec H2 contenant une petite proportion de soufre, différences observées. Autres expériences avec des gaz de compositions variables. Dans tous les cas, la présence du « calice » est très nette et indique à moins de 1 % près la teneur en air correspondant à la combustion parfaite. P. OLMER.

Stades initiaux de l'explosion de la nitroglycérine; VINES R. G. et MULCAHY M. F. R. (Nature, 1946, 157, 626). — Observations des effets lumineux produits au cours de l'explosion d'une mince couche de nitroglycérine. On photographie l'ex-

plosion sur un tambour tournant à grande vitesse et au travers d'une fente fine, ce qui permet de calculer d'après la pente de la trace de l'image la vitesse de propagation de l'explosion à partir du point initial d'impact. Reproductions photographiques dans le cas de très minces couches (moins de 0,01 mm). On y distingue une première zone où la vitesse de propagation a une valeur de l'ordre de 400 m/sec, une zone où elle atteint près de 2.000 m/sec, puis une autre où elle diminue. Le processus correspondant à 2.000 m/sec débute en avant de l'onde de 400 m/sec. Ceci correspond aux phénomènes d'explosion dans les mélanges gazeux, apparition d'une onde d'auto-ignition, d'une onde de rétonation. Dans le cas où la couche est plus épaisse (> 0,1 mm), il y a, au début, avant l'onde de 400 m/sec, un nouveau processus d'explosion correspondant à une vitesse de 5.000 m/sec, puis le phénomène se poursuit comme dans le cas précédent. Des résultats semblables ont été obtenus avec le nitroglycol et le nitrate de méthyle.

P. OLMER.

Théorie unitaire des réactions catalytiques des hydrocarbures; Turkecivh J. et Smith R. K. (Nature, 1946, 157, 874). — Etude de l'isomérisation du butène-1 en butène-2 en utilisant l'acide phosphorique comme catalyseur. Variations de l'énergie d'activation en fonction de la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Etude des réactions d'échange du tritium T entre l'acide phosphorique radioactif PO<sub>4</sub>T<sub>3</sub> ou l'eau OT<sub>2</sub>, ou l'acide chlorhydrique CIT, et le butène-1. Energies d'activation pour les réactions d'échange. Ces expériences tendent à prouver que l'isomérisation catalytique de la double liaison dans les butènes n'est pas due à la formation d'un ion carbonium par addition d'un proton à la double liaison mais correspondrait à un mécanisme de transfert d'un H. Schéma de la réaction et formation du complexe avec l'acide phosphorique. Catalyseurs susceptibles de déclencher cette réaction d'échange. La polymérisation des hydrocarbures serait également due à un transport d'H entre deux oléfines. P. OLMER.

L'empoisonnement des catalyseurs d'hydrogénation au nickel par la vapeur d'eau; Burford W. B. et Frazer J. C. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 331-332). — Une très faible proportion de vapeur d'eau (3.10 mm. Hg) empoisonne le catalyseur qui est régénérable par chauffage dans l'hydrogène.

L. SAVIDAN.

Action des ultrasons sur les hydrocarbures halogénés en milieu aqueux; Kling A. et Kling R. (C. R., 1946, 223, 1131). — De nombreux dérivés halogénés d'hydrocarbures (CCl4, CHCl3, C2H4Cl2, C4H6I,...) soumis en présence d'eau et d'oxygène à l'action des ultrasons donnent lieu à la libération partielle de leur halogène. Cette libération ne se produit pas si on fait agir soit de l'eau aérée soumise à l'action prolongée des ultrasons, soit des solutions d'eau oxygénée ou d'ozone ou d'un mélange de ces oxydants analogue à celle qu'on obtient par irradiation de l'eau contenant de l'oxygène en dissolution. L'action directe des vibrations ultrasonores fait donc intervenir un facteur supplémentaire. Par passage d'un mélange d'oxygène, de vapeur d'eau et de vapeur de chloro-

forme dans un ozoneur type Berthelot, on a obtenu séparation de l'halogène. Il y aurait formation intermédiaire de COCl<sub>2</sub>. Dans le cas de la série aromatique, la libération de l'halogène est moins apparente. Avec C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, on aurait simultanément formation de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. De toutes façons, l'intervention du facteur effluve est nécessaire en ce qui concerne les hydrocarbures halogénés. Or dans l'irradiation ultrasonore, des décharges électriques peuvent prendre naissance sous l'influence de potentiels analogues à ceux de Lénard.

J. BASTICK.

Spectre continu de recombinaison de la molécule neutre d'oxygène; Herman R. et Herman L. (C. R., 1946, 222, 1094-1096). — Le spectre de la molécule neutre d'oxygène se compose surtout de bandes d'absorption qui sont à l'origine de la dissociation photochimique en atomes neutres et excités. La recombinaison des atomes libres conduit à la formation d'états moléculaires excités instables et à l'émission de spectres continus non quantifiés. L'auteur signale une nouvelle transition conduisant à un tel spectre continu. Ce spectre est obtenu par décharge électrique dans une atmosphère de xénon contenant un peu d'oxygène.

G. BULTEAU.

Sur la dissociation thermique de la dolomite. Influence de faibles quantités de fondants; Schwob Y. (C. R., 1947, 224, 47-49). — La dissociation thermique de la dolomite se fait en deux stades, vers 780° et 900°, suivant les réactions:

$$CO_3Ca - CO_3Mg \rightarrow CO_3Ca + OMg + CO_2$$
 (1)

$$CO_3Ca \rightarrow CO_2$$
 (2)

La réaction (2) seule est réversible. La réaction (1) est presque explosive. L'addition de carbonate de sodium ou de potassium, dans une proportion minimum de 1 %, catalyse la décomposition. La dissociation s'effectue alors pratiquement comme s'il s'agissait d'un mélange physique de deux carbonates. La dolomite pure ne se maintiendrait donc au-dessus de la température de dissociation de la giobertite que dans un état métastable, ce qui expliquerait le caractère explosif de sa première dissociation.

J. BASTICK.

Propriétés du tétrachlorure de vanadium; SIMONS J. H. et POWELL M. G. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 75-77). — Une technique nouvelle a donné les résultats suivants:  $\theta_F = -25^{\circ}$ ,7; tension de vapeur  $\log_{10}P$  en mm) =  $-\frac{1998}{T} + 7^{\circ}$ ,581 entre 29°5 et  $80^{\circ}$ ,2 et en extrapolant  $\theta_E = 152^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ; Pour la réaction 2  $\text{Cl}_3V + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}_4V$ , en mesurant les pressions en mmHg,  $K_Y = 1480$  à  $160^{\circ}$ , 2070 à  $170^{\circ}$ , 3000 à  $180^{\circ}$  et  $\Delta H = 13$ ,8 kcal. L'étude cryoscopique de l'équilibre  $\text{Cl}_3V_2 \rightarrow 2 \text{Cl}_4V$  dans  $\text{CCl}_4$  donne une constante de  $10^{-3}$  (concentrations en molécules par 1000 g de  $\text{CCl}_4$ ).

Réactions d'échanges entre dérivés arséniés et thioarséniés. Influence du solvant; Martin M<sup>1</sup>10 M., Daudel M<sup>me</sup> P., Daudel R. et Magnier P. (C. R., 1947, 226, 195-196). — On applique la méthode des indicateurs radioactifs, le radioarsenic étant préparé par effet Szilard à partir de l'arséniate de sodium. Il y a échange facile dans le cas des systèmes renfermant uniquement des ions thioarséniés. Il n'y a pas d'échanges ou des échanges très lents dans des systèmes renfermant un ion arsénié et un ion thioarsénié ou deux ions arséniés en milieu aqueux. Le remplacement de l'eau par l'ammoniac liquide semble rendu possible ou tout au moins accélérer les réactions d'échanges dans ce deuxième groupe de système.

J. BASTICK.

La stabilité des chélates. III. Réactions des échanges des chélates de cuivre; Duffield R. B. et Calvin M. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 557-561).

— On étudie la stabilité de composée de formules Cu<sup>11</sup>Ke<sub>2</sub> (où Ke est un équivalent de substance chelatante) par l'étude cinétique de la réaction d'échange:

$$Cu^{n}Ke_{2} + Cu^{++}$$
  $\Rightarrow$   $Cu^{n}Ke_{2} + Cu^{++}$ 

à l'aide du Cu radioactif de 12 h 8. On donne les taux d'échange à 25° d'une série de dérivés de l'aldéhyde salycilique cuivré avec l'acétate de cuivre en solution dans la pyridine. La cinétique de l'échange avec le dérivé éthylènediimine montre que la réaction est bimoléculaire, le mécanisme possible de l'échange étant un simple déplacement de l'atome de Cu du chelate par collision avec un ion Cu++ (ou une molécule d'acétate de cuivre), ce dernier prenant la place de l'atome déplacé. Les chélates employés ont été préparés par la méthode de Pfeiffer. Les auteurs constatent un parallélisme complet entre la facilité d'échange et l'instabilité du composé considéré qu'ils mettent en rapport avec certaines possibilités de résonance à l'intérieur de la molécule.

B. PULLMAN.

Chaleurs de formation de (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>.6 OH<sub>2</sub>, (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>KAl-12OH<sub>2</sub>, (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>KAl; Young F. E. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 257-261). — De nouvelles déterminations ont été faites par des méthodes modernes et les résultats sont donnés pour les corps ci-dessus, ainsi que ceux qu'on peut en déduire.

L. SAVIDAN.

Chaleurs d'hydrogénation catalytique en phase liquide. I. Appareil, technique et chaleurs d'hydrogénation de certains couples de stéréoisomères; Williams R. B. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1395-1404). — Description du calorimètre et du thermomètre utilisé ainsi que de la méthode suivie. Les couples d'isomères suivants ont été expérimentés: dihydro-1.4 et dihydro-1.2 naphtalène; cis- et trans-cinnamate de méthyle; i-stilbène et stilbène; maléate et fumarate d'éthyle. Les résultats s'accordent avec les règles données par Kistiakowsky (ibid., 1935, 57, 65).

J. CHAUVEAU.

Relations tension de vapeur-température, ainsi que chaleurs de dissolution et de dilution du système binaire nitrate manganeux-eau; EWING W. W., GLICK C. F. et RASMUSSEN H. E. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1445-1449). — Déterminations

faites sur des solutions de concentrations supérieures à 24 M. Les résultats concordent avec les propriétés thermodynamiques.

J. CHAUVEAU.

Énergie de résonance de la molécule de tétrachloréthylène; Duchesne J. (Nature, 1946, 157, 733). — Par considération de la constante de force de la liaison C-C dans la molécule C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, et en la comparant à celle de l'éthylène, on déduit que celle-ci (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) n'a pas le caractère d'une double liaison franche, mais, par suite de résonance entre différentes structures électroniques, possède à un taux de 15 % le caractère d'une simple liaison. L'énergie de formation de la molécule doit donc être plus grande que la valeur calculée d'une certaine valeur correspondant à l'énergie de résonance. Le diagramme utilisé pour le calcul est le suivant:

$$C_2Cl_4(gaz) = 2 C(gaz) + 4 Cl(gaz) - E(C = C) - 4 E(C - Cl)$$

$$\frac{2 C (gaz) = 2 C (diamant) + 2 L_0}{C_2Cl_4(gaz) = 2 C (diamant) + 4 Cl(gaz) - Q calc}$$
Expressent sown  $E(C_2C)$  is valvey do 100 K celemal

En prenant pour E(C=C) la valeur de 100 K cal/mol pour E(C-Cl), 66,5 K cal/mol, pour L<sub>c</sub>, 124,3 K cal/mol, on trouve effectivement une différence entre cette Q calculée (117,4 K cal/mol) et la Q observée (108,3 K cal/mol) dans le sens voulu, mais cette différence de 9,1 K cal/mol qui représente l'énergie de résonance est encore dans les limites de l'erreur possible.

P. OLMER.

Étude à 30° du système ternaire: SO<sub>4</sub>Cd, (HO)<sub>2</sub>Cd, OH<sub>2</sub>; ByÉ J. (C.R., 1946, 222, 1175-1176).

— Les produits utilisés pour cette étude sont le sulfate de cadmium à 8/3 OH<sub>2</sub> et l'hydroxyde de cadmium cristallisé. Les solutions obtenues sauf dans le cas des solutions très diluées sont neutres. Les études de l'auteur sont résumées sur deux figures. La première figure est relative aux concentrations supérieures à 1 %. Le seul sel basique qui se forme a pour composition SO<sub>4</sub>Cd,(HO)<sub>2</sub> Cd, sel déjà connu. Pour les solutions de concentration inférieure à 1 % l'auteur a porté en abscisses la concentration de SO<sub>4</sub>Cd et en ordonnées le coefficient s de la formule :

 $(HO)_2Cd$ ,  $sSO_4Cd$ ,  $xOH_2$ ] qui représente la composition du reste. Il doit se former en plus du sulfate basique un autre sel dont le coefficient s est compris entre 1/4 et 1/3.

G. BULTEAU.

Le système nitrate de calcium-nitrate de strontium-eau à 25° et à 60°; Kobe K. A. et Stewart P. B. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64,

(1301-1303). — Les phases solides sont à 25°:  $(NO_3)_2Sr$ ,  $4OH_2$ ;  $(NO)_3Sr$  et  $(NO_3)_2Ca$ ,  $4OH_2$  et à 60°  $NO_3)_2Sr$  et  $(NO_3)_2Ca$ . J. CHAUVEAU.

Les relations température-composition du système binaire nitrate manganeux-eau; EWING W. W. et RASMUSSEN H. E. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1443-1445). — Étude de la solubilité en fonction de la température du système (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mn-OH<sub>2</sub> entre les limites de température 5°-75° et de concentration 50 %-84 %. Existence d'hydrates à 6, 4, 2 et 1 molécules OH<sub>2</sub> en équilibre avec les solutions aqueuses. J. CHAUVEAU.

Solutions acides acétate plombique-anhydride acétique; Davidson A. W., Lanning W. C. et Zeller Maxime Sr. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1523-1527). — La solubilité de (CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Pb, dans CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>H est déterminée sur une large échelle de température. Les auteurs ont mesuré les conductivités des acétates de Pb<sup>12</sup> et de Pb<sup>13</sup> dans CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>H à 30° et montré que le premier se comporte comme une base faible et le second comme un non-électrolyte. La solubilité de (CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Pb décroît avec l'augmentation de la concentration en CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>Na tandis que celle de (CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pb augmente; le caractère amphotère de (CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Pb ne se manifeste pas. J. CHAUVEAU.

Le système chromate de sodium-molybdate de sodium-eau; Cadbury Jr W. E. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 262-268). — L'étude des solutions saturées a été faite à 0°, 8°, 15°, 19°, 22°, 25°. Les deux sortes de sels ont des décahydrates capables de former des solutions solides. Il y a une discontinuité dans les courbes de ces solutions solides et d'autre part on a préparé à 8° une solution solide métastable riche en molybdate. La miscibilité à l'état solide de MoO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. O2H<sub>2</sub> et CrO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> a été également étudiée ainsi que celle de: CrO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. 6OH<sub>2</sub>et MoO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. CrO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>, 4OH<sub>2</sub>et MoO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.

La température de transition:

MoO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.10OH<sub>2</sub> → MoO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>, 2OH<sub>2</sub> est 10°,27.

Les conditions de plusieurs autres transformations possibles sont indiquées.

L. SAVIDAN.

Systèmes ternaires comprenant de l'eau et du fluorure d'aluminium et du nitrate, sulfate ou chlorure d'aluminium; Ehret W. F. et Forere F. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 68-71). — Il n'y a pas de sel double ou de solution solide de:

 $(NO_8)_3Al, F_8Al, OH_2$  mais il existe des sels doubles de formule:  $(SO_4)_8Al_2$ ,  $F_8Al$ ,  $15OH_2$  et  $F_8Al$ ,  $5Cl_8Al$ ,  $38OH_2$ .

J. L. SACONEY.

## PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Réactions avec la lumière solaire V; OLIVERI-MANDALA E., DELEO E. et CARONNA O. (Gazz. Chim. Italiana, 1940, 70, 579-583). — Sous l'action de la lumière solaire le diphényl-carbinol dissous dans  $C_6H_6$  se déshydrogène en donnant de la benzopinacone et de la benzophénone. Dans les mêmes conditions, le triphénylméthane donne le peroxyde de triphénylméthyle qui se forme, sans aucun doute, par l'action de  $O_2$  sur le triphénylméthyle provenant de la déshy-

drogénation à la lumière du triphénylméthane. L'hydrogène qui est libéré dans la transformation du triphénylméthane en triphénylméthyle se fixe en partie sur ce dernier composé en donnant des substances liquides très denses qu'il a été impossible d'identifier.

M. MARQUIS.

Deux procédés nouveaux de photographie infrarouge (I); HEINTZ E. (J. Physique, 1946, 7,

293-299). — En projetant une image infrarouge sur une mince couche de certains liquides, par exemple d'alcool amylique contenant des particules d'aluminium en suspension, ou de pétrole picéine avec des particules de picéine, le liquide s'échauffe à l'endroit irradié, monte à la surface et forme des tourbillons. Ces tourbillons entraînent les particules en suspension. en déposent un certain nombre au fond de la cuvette qui contient le liquide et forment ainsi une image nette du corps émetteur; ces particules apparaissent en noir sur fond clair avec un éclairage approprié. L'image ainsi obtenue peut être photographiée et on obtient une photographie infrarouge du corps émetteur. Les tourbillons de liquide produisent, en outre. une déformation concave de la surface du liquide. Cette déformation a été étudiée qualitativement et

quantitativement. A l'aide d'un système optique approprié, on peut se servir de cet effet pour obtenir des images nettes du corps émetteur infrarouge. Ceci constitue le deuxième procédé de photographie infrarouge. Les deux procédés sont très sensibles; cette sensibilité égale, sinon dépasse celle d'une bonne pile thermoélectrique.

M. MOREAU.

Théorie de l'image latente photographique; Mott N. F. (J. Physique, 1946, 7, 249-252). — Dans cette conférence faite devant la société française de Physique le 11 juin 1946, l'auteur expose la théorie qu'il a développée, depuis 1939 avec le Dr Gurney, et qui se rattache à celle, plus générale, du mouvement des électrons dans les solides semi-conducteurs.

M. MOREAU.

## SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Tensio-activité. Note IX. Mesures cryoscopiques et mesure de tensio-activité dans les solutions benziliques d'alcools gras; ANTONINO GIACALONE (Gazz. Chim. Italiana, 1942, 72, 378-388). — On étudie le comportement cryoscopique et tension actif des 6 premiers termes de la série homologue des alcools gras saturés en solution dans le benzène. On remarque que, au contraire de ce qui se produit en solution aqueuse, la diminution des abaissements moléculaires et de la tension superficielle du solvant croît avec la diminution du poids moléculaire des alcools. Des données cryoscopiques on déduit le coefficient d'activité du benzène et ceux des solutions et on les compare aux résultats obtenus par Butler et Harrover au moyen des tensions de vapeur. Des coefficients d'activité des alcools en solution à dilution infinie, on déduit enfin la variation d'énergie libre moléculaire et d'énergie de dissolution pour chaque CH2 et on montre que toutes les deux diminuent d'une quantité constante au passage d'un terme de la série homologue au suivant. Pour les autres considérations sur les résultats, se référer à la note suivante.

K. SACONEY.

États de dispersion du polonium dans l'eau, l'alcool et l'acétone; Bouissières G., Chastel R. et Vigneron L. (C. R., 1947, 224, 43-45). — L'état de dispersion du polonium est étudié par la méthode de la plaque photographique immergée pendant cinq minutes dans une solution de concentration 0,01 u.é.s., séchée puis développée quatre jours après imprégnation. On observe sur les plaques la répartition des traces de particules \( \alpha \). On en déduit que dans l'acétone et dans l'alcool, le polonium se trouve à l'état soluble proprement dit et que les solutions sont stables. Dans l'eau on constate au bout de trois jours un vieillissement, la solution tendant à se transformer en solution colloïdale.

Étude des solutions de l'ammoniac dans les alcools propylique et isopropylique absolus; HATEM Mme S. (C. R., 1946, 223, 1130). — La conductivité des solutions d'ammoniac dans les deux alcools est très faibles quoique la solubilité du gaz y soit grande. Il y a une anomalie vers 30°. L'ammoniac est moins soluble dans l'alcool isopropylique que dans l'alcool propylique normal. La dilatation est énorme,

de l'ordre de 1/20°. Les résultats sont donnés par deux courbes.

J. BASTICK.

Pression partielle de l'anhydride carbonique au-dessus de solutions aqueuses contenant de la soude caustique et du carbonate de sodium; DEE T. P. (Journ. of Soc. Chem. Ind., 1945, 64, 1-4). — A 20°, cette pression est de l'ordre de 10-11 atm. au-dessus d'une solution contenant 1 % de HONa et 14,6 % de CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>.

L. SAUVE.

Propriétés des surfaces récemment formées. Partie IV. Influence de la longueur de chaîne et de la structure des alcools sur les tensions superficielles statiques et dynamiques des solutions hydroalcooliques; Addison C. C. (J. Chem. Soc., 1945, p. 98-106). — Cette étude a été faite pour les alcools possédant de 1 à 8 carbones et pour chaque alcool les mesures ont été réalisées à des concentrations différentes et selon des vieillissements variables. On constate que la facilité de migration augmente avec les longueurs de la chaîne de l'alcool et qu'au contraire une ramification ou une modification de la position de l'hydroxyle réduit cette facilité de migration.

H. RICHET.

Une méthode tensiométrique pour évaluer la surface de mouillabilité par la mesure de l'angle de contact; Wakeham H. et Skan E. L. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 268-272). — La surface de mouillabilité étant définie par  $w=\lambda$  ( $1+\cos\theta$ ) où  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide au contact de l'air et  $\theta$  l'angle de raccord de la surface du liquide avec l'objet immergé, une méthode de mesure est basée sur la détermination de la poussée exercée par le liquide sur un disque plan non mouillé et immergé à une profondeur donnée. On a déterminé expérimentalement la relation entre  $\theta$  et la force mesurée, qui coıncide à peu près avec les prévisions théoriques. Moyennant quelques précautions, la méthode s'applique bien aux tissus et au papier. L. Savidan.

« Condensation rétrograde »; Katz Donald L. et Kurata Frédérick (Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 817-827). — L'expression « condensation rétrograde » fut employée pour la première fois par Kuenen à Leyde en 1892 pour décrire le comportement d'un

mélange binaire pendant une compression isothermique aux environs de la température critique du mélange. Pas plus les contemporains de Kuenen que les chercheurs actuels sur les hydrocarbures du pétrole n'ont été d'accord avec Kuenen où avec quelqu'autre sur l'interprétation exacte de cette expression. Le comportement de systèmes simples ou complexes peut très bien être décrit sans l'utilisation de l'expression « condensation rétrograde ». Cet article expose le comportement de systèmes simples et complexes et donne les résultats obtenus pour un mélange de gaz naturel et gazoline naturelle. L'utilisation de l'expression « condensation rétrograde » est discutée; l'auteur indique des règles simples de nomenclature qui montrent que le système peut très bien être étudié et probablement de façon plus exacte sans se servir de K. SACONNEY. cette expression.

Azéotropes du benzène et des hydrocarbures; Birch S. F., Collis C. B. et Lowry R. A. (Nature, 1946, 158, 60). — Les systèmes benzène-diméthyl-2.2 pentane et benzène-diméthyl-2.4 pentane forment des azéotropes à point d'ébullition minimum. Tableau donnant les résultats numériques pour ces deux systèmes. Application à la séparation du cyclohexane des diméthyl-2.2 et -2.4 pentanes dans la distillation des pétroles iraniens. P. OLMER.

Comportement non idéal de quelques systèmes binaires d'hydrocarbures; Collis C. B. (Nature, 1946, 157, 845-846). — Intérêt de l'étude de ces systèmes pour la connaissance de la structure des liquides et la théorie des solutions. Différents mélanges binaires étudiés, systèmes paraffiniques-cycloparaffiniques (naphténiques), dans lesquels les deux composants

sont complètement saturés; formation d'azéotropes jusqu'alors inconnue. Caractéristiques de l'azéotrope cyclohexane-diméthyl-2.4 pentane. Dans d'autres systèmes, bien qu'il ne se forme pas d'azéotropes, les valeurs des coefficients d'activité, calculés par la méthode Carlson et Colburn, et des volatilités relatives, montrent un écart par rapport au cas idéal. Ces différences avec le cas idéal sont toujours positives, formation des azéotropes à point d'ébullition minimum, et coefficients d'activité plus grands que l'unité. Les azéotropes ne se forment qu'entre des paraffines et cyclo-paraffine ayant des points d'ébullition voisins. Tableau donnant les résultats. Changements de volume dus au mélange de ces corps.

P. OLMER.

Pressions de vapeur totale et partielle des mélanges binaires: dioxane et benzène à 25°; FEAGUE P. G. et FELSING W. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 485-486). — Mesure à l'aide de la méthode différentielle de Parks et Schwench.

H. RICHET.

Le système eau-n-butanol-toluène à 30°; Fuoss R. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 78-81). — La détermination des équilibres liquide-liquide nécessite dans la connaissance des solubilités du système eau-n-butanol-toluène. La méthode consiste à ajouter de l'eau contenant une trace d'acide chlorhydrique dans des mélanges connus butanol-toluène; tant que l'eau est dissoute dans la phase organique la conductance augmente. Il y a chute de conductance à l'apparition d'une phase aqueuse. L'auteur a déterminé les densités et les indices de réfraction du système.

H. RICHET.

#### ÉLECTROCHIMIE

Études sur la conductibilité. III. Les conductivités équivalentes limites du chlorure de potassium à des températures comprises entre 15° et 40°; Li N. C. C. et Fang H. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1544-1547). — Mesure de la conductivité équivalente de solutions de CIK de concentrations comprises entre 0,0004 N et 0,1 n aux températures suivantse: 15°, 20°, 22°, 25°, 30°, 40°. La conductivité limite  $\Delta_0$  est entre 15° et 40° une fonction linéaire de la température, elle varie avec la viscosité  $\eta_0$  suivant la loi  $\Delta \eta_0^s = r$ , r et s étant des constantes. - IV. Les mobilités ioniques limites de plusieurs ions monovalents pour des températures comprises entre 15° et 45°; Li N. C. C. et Brüll W. (Id., 1942, 64, 1635-1637). — Les auteurs donnent les mobilités limites des ions Cl- et K+ à 15°, 25°, 35° et 45° ainsi que les mobilités limites approximatives des ions Na+ et CH<sub>3</sub>-CO<sub>5</sub>- et les nombres de transport dans les solutions de ClNa et CH3-CO2Na.

J. CHAUVEAU.

Sur la nature de l'ion hydrogène dans les solutions électrolytiques; Darmois E. et Sutra G. (C.R., 1946, 222, 1286-1288). — L'accord n'est pas encore fait sur le mécanisme de la conductibilité des ions H+. L'un des auteurs a proposé dernièrement une explication du coefficient thermique (CT) de la conductibilité

des ions. Ceux dont le CT est supérieur à 0.0236 sont hydratés, cette hydratation diminue quand T augmente. Si les ions H sont un mélange de protons et d'ions  $(H_3O)$ + leur CT devrait être supérieur à 0.0236. Les travaux ont montré qu'il était impossible de concilier cette hypothèse avec les mesures de densités, le spectre Raman, etc.

G. BULTEAU.

L'acidité des solutions tamponnées et non tamponnées d'acide sulfurique dans le nitrométhane; Smith L. C. et Hammet L. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 23-30). — Le nitrométhane a une très faible basicité et est approprié à l'étude des acides forts. Les mesures ont été faites colorimétriquement à l'aide d'o-nitroaniline et de nitro-2 chloro-4 aniline, indicateurs pour lesquels on a vérifié l'absence d'association dans CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, et dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> pour o-nitroaniline. Pour les solutions non tamponnées l'acidité est sensiblement proportionnelle au carré de la concentration en acide et pour les solutions tamponnées elle varie comme la quatrième puissance de la concentration en acide et est inversement proportionnelle au carré de la concentration du tampon (bisulfate de pyridine). Ces résultats diffèrent de ceux connus pour les solutions aqueuses et laisse prévoir un phénomène nouveau pour les solutions d'acides dans les solvants de faible basicité. La discussion est faite pour voir si ces effets sont dus aux indicateurs. Des expériences grossières faites avec ClH et CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H donnent des résultats analogues.

L. SAVIDAN.

Les constantes d'ionisation de l'acide propionique dans des mélanges eau-alcool méthylique et eau-alcool éthylique entre 0° et 40°; Patterson A. et Felsing W. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1480-1482). — Mesure des forces électromotrices au moyen de l'électrode à H. J. CHAUVEAU.

Sur le rapport entre l'augmentation de la concentration des ions d'hydrogène quand de l'acide borique est ajouté aux polyalcools et la position de deux des groupes hydroxyle de ces polyols dans l'espace; Böeseken (Proceed. Amsterdam, 1945, 47, 9). — On peut déduire des essais sur l'acide borique de Hermans, Coops et surtout de Vermaas que dans une solution aqueuse d'acide borique et de polyalcools présentant une augmentation de la conductivité électrique il existe des combinaisons de l'acide borique avec une ou deux molécules de l'alcool formées avec perte d'eau, de sorte qu'on peut admettre que les équilibres suivants se produisent: acide borique + polyol ≠ acide monodiol-borique + eau; acide monodiolborique + polyol ≠ acide didiolborique + eau. Comme l'acide didiolborique est un acide très fort, il est presque totalement ionisé en ions dans la solution aqueuse diluée. En appelant l'acide borique B, l'acide monodiolborique HBD, l'acide didiolborique HBD2 et le diol D, les relations suivantes peuvent être déduites:

donc: 
$$K_1 = \frac{[H B D]}{[B][D]}$$
  $K_2 = \frac{[H B D_2]}{[D].[H B D]}$   $K_1 K_2 = \frac{[H B D_2]}{[D]^2.[B]}$ 

Puis  $\mathbf{H} \mathbf{B} \mathbf{D}_2 \rightarrow \mathbf{H}^{\cdot} + \mathbf{B} \mathbf{D}_2$  donc  $K_1 K_2 = \frac{[\mathbf{H}^{\cdot}]^2}{[D]^2 \cdot [B]}$ 

Cependant tous les polyols ne forment pas des composés acides HBD<sub>2</sub>, mais seulement des molécules de diol favorablement orientées. Il faut donc remplacer D par:

D favorable ou Dg 
$$K_1K_2 = \frac{[H^{.}]^2}{[\mathrm{Dg}]^2.[B]}.....(a)$$

Comme nous pouvons admettre que dans un polyol quelconque, il s'établit un équilibre entre les molécules orientées favorablement et le tout :

$$\begin{array}{ccc} D_{l} & \rightleftarrows & G_{g} \\ \text{ou} : & D_{l} & \rightleftarrows & D_{g} & K = \frac{[Dg]}{[Dl]} \\ \text{ou} & [Dg] = K \ [Dt] \end{array}$$

En introduisant cette égalité dans la relation ci-dessus

$$K_1K_2 = \frac{[\mathbf{H}\cdot]^2}{[K\cdot[Dl]]^2\cdot[B]} \text{ ou } \mathbf{K}^2\cdot K_1K_2 = \frac{[\mathbf{H}\cdot]^2}{[Dl]^2\cdot[B]}$$

$$c'\text{est à dire}: \mathbf{K}\cdot\sqrt{K_1K_2} = \frac{[\mathbf{H}\cdot]}{[Dl]\cdot\sqrt{[\mathbf{B}]\cdot}}$$

Une discussion sur la signification de  $K_1$  et de  $K_2$  des équilibres boriques en relation avec les recherches de Hermans pour les équilibres acétoniques des polyols démontrait que ces constantes ne diffèrent pas beaucoup pour les différents polyols et que, par conséquent, l'expression  $\sqrt{K_1K_2}$  peut être considérée comme un facteur de proportion. Comme, en général, il y avait excès suffisant d'acide borique 0,5 mol  $\sqrt{B}$  pouvait être fixé toujours  $=\sqrt{0,5}$  m [H·] se forme par décomposition électrolytique de HBD<sub>2</sub>. Une seule molécule HBD<sub>2</sub> déplace 2 mol D, donc [D<sub>1</sub>] = D — 2H·.

$$K = C_l \frac{H}{D-2} \dots (1)$$

On pouvait déduire le  $H \cdot$  des augmentations connues de la conductivité d'ou le  $K/C_1$  pouvait être calculé pour un nombre de cas. Le  $K/C_1$  du 1.8-dihydroxynaphtalène démontrait que la concentration des molécules orientées favorablement devait être grande. En introduisant les distances connues des

atomes, on pouvait calculer que l'angle  $\alpha$  de l'atome borique central devait être légerement supérieur à  $104^{\circ}$ .

Les coefficients d'activité de quelques nitrates de métaux bivalents en solution aqueuse et à 25° par la mesure des tensions de vapeur en solutions isotoniques; Robinson R. A., Wilson J. M. et Ayling H. S. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1469-1471). — Étude portant sur les cathions suivants: Mg, Sr, Ba, UO<sub>2</sub>, Co, Cu, Cd. Elle fait apparaître dans le cas du Ca, du Sr et du Ba la formation d'un ion intermédiaire, tandis que les nitrates des autres métaux sont totalement dissociés.

J. CHAUVEAU.

La diffusion des ions en présence d'électrolytes de support; Dean R. B. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 31-35). — Dans le texte l'auteur introduit le terme Supporting electrolytes pour désigner les électrolytes initialement présents à la même concentration dans chaque partie du système diffusant. Avec l'hypothèse que cet électrolyte ne diffuse pas, il établit une équation donnant le coefficient de diffusion d'un ion dans un tel milieu. Des expériences faites avec les ions Cl-, Cu++ et citrate sont en accord avec ce calcul et montrent que le coefficient de diffusion est pratiquement indépendant de la mobilité ionique de l'électrolyte du support et ne dépend que de sa conductivité.

L. SAVIDAN.

Sur le comportement électromoteur du nickel en présence d'hydrogène. III; Foresti B. (Gazz. Chim. Ilaliana, 1940, 70, 349-359). — Etude du comportement électromoteur d'électrodes massives de Ni (98,8-99,55 % Ni) en présence d'hydrogène à des pH compris entre 5,8 et 12,27. On constate que si les électrodes recuites (à 800°-900° pendant 12 heures dans une atmosphère d'azote) n'atteignent pas le potentiel de l'électrode à hydrogène, les électrodes polies avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deviennent actives et atteignent des potentiels correspondant à celui de l'électrode à hydrogène. De tels résultats sont en accord avec les recherches d'Eckell qui ont montré qu'il existait une relation étroite entre l'activité catalytique du nickel et le travail à froid du métal. L'auteur discute la posibilité de formation de « centres actifs ». èn relation avec la déformation réticulaire du métal. M. MAROUIS.

Les potentiels réels d'oxydo-réduction des sels thalleux et thalliques dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. Formation d'ions complexes chlorothallates; Hughes R. H. et Garner C. S. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1644-1648). — Détermination des potentiels d'oxydo-réduction de mélanges, en proportion variable de sels thalleux et thalliques dans CIH puis dans des mélanges de CIH et ClO<sub>4</sub>H en proportion variable. Les auteurs ont déduit des données obtenues l'existence d'anions de type TlCl<sub>4</sub>-et TlCl<sub>6</sub>---. J. CHAUVEAU.

Le potentiel moléculaire de l'électrode argentchlorure d'argent dans des mélanges eau-alcool éthylique; Patterson A. et Felsing W. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1478-1480). — La méthode utilisée est celle de Harned et Thomas (ibid., 1935, 57, 1666). Mesure des forces électromotrices au moyen de l'électrode à H, à des températures comprises entre 0° et 40°.

J. Chauveau.

Liaison d'hydrogène et potentiel d'oxydo-réduction; Semerano G. et Capitanio V. (Gazz. Chim. Italiana, 1940, 70, 490-499). — La détermination des potentiels d'oxydo-réduction des 3 aldéhydes oxy-benzoïques isomères conduit à la conclusion que pendant que l'isomère méta a la même stabilité que la benzaldéhyde, l'aldéhyde salicylique et en particulier l'aldéhyde p-oxybenzoïque se distinguent par une beaucoup plus grande stabilité. Cette différence de stabilité peut être attribuée à la présence de liaisons d'hydrogène entre l'oxhydrile phénolique et le carbonyle aldéhydique avec formation d'associations du type intramoléculaire pour l'aldéhyde salicylique et du type intermoléculaire, à centre de symétrie pour l'aldéhyde p-oxybenzoïque.

M. MARQUIS.

Comportement électro-chimique de substances échangeant des ions. Mesures de potentiel à des racines de plantes; Tendeloo H. J. C., Vervelde G. J. et Zwart Voorspuij A. J. (Preceed, Amsterdam, 1945, 47, 169). — 1° La relation entre le potentiel d'une racine d'une plante et la concentration des ions d'une solution aqueuse est établie suivant les règles gouvernant l'équilibre de Donnan; 2° La concentration des anions non diffusables, caractéristiques pour l'équilibre de Donnan, n'est pas constante parce que ces anions participent à un équilibre de dissociation qui se déplace avec la concentration des ions hydrogène; 3° En principe il est possible de caractériser la racine par une constante de dissociation et par la concentration de « l'acidité de la racine ».

M. BÉVALOT.

Étude physico-chimique de la formation de complexe entre l'ion argent et le glycocollate de sodium; Dubois Mile S. (C. R., 1947, 224, 113-115).

— La branche alcaline de la courbe de titrage du glycocolle subit un décalage vers les pH plus acides quand on ajoute du nitrate d'argent. On peut supposer la formation de complexe. L'étude potentiométrique a montré qu'en réalité, en solution diluée, il se forme du glycocollate d'argent CH<sub>2</sub>-(NH<sub>2</sub>)-COOAg avec k = 0,26 (k: constante d'équilibre). En solution plus concentrée, le glycocollate de sodium donne avec l'ion argent le complexe [Ag(NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COONa)<sub>2</sub>]+dont la stabilité mesurée par k = 1,78 10-7 est bien supérieure à celle du glycocollate d'argent.

J. BASTICK.

Sur la préparation des oxydes par électrolyse; Jolibois P. et Bergès M. (C. R., 1947, 224, 78-79). — Par électrolyse d'un sel dissout, on peut obtenir l'oxyde acide et l'oxyde basique à condition qu'ils ne soient pas respectivement trop oxydable ou réductible. L'électrolyse se fait avec une intensité de quelques dizaines de milliampères sous des tensions pouvant atteindre 2000 volts. Les oxydes sont ainsi obtenus à un très grand état de pureté. Cette méthode est particulièrement intéressante pour la préparation des oxydes d'alcalins rares comme la rubidine et la césine. Les auteurs ont obtenu (HO)<sub>2</sub>Mg et (HO)<sub>2</sub>Gl à un très grand état de pureté à partir des sulfates.

J. BASTICK.

Mise en solution des sels peu solubles par électrolyse; Jolibois P. (C. R., 1947, 224, 165-166). - L'appareil employé est un tube en U dont le diamètre est plus étroit à la partie inférieure. Des branches latérales amènent les acides et les bases respectivement dans des vases où sont placés les fils d'arrivée du courant. Le sel insoluble est placé dans la partie inférieure étroite du tube en U. La solution saturée qui se forme est séparée d'une façon continue dans les deux vases sous forme d'oxyde basique et d'oxyde acide. En quelques heures du picrate de potassium a été transformé en acide picrique et potasse. Cette méthode peut être avantageusement utilisée pour l'étude des engrais et des ciments. En évitant l'échauffement par effet Joule, on saisit les acides sous la forme où ils existaient à l'état de combinaison dans les sels. L'auteur solubilise 50 mg de SO<sub>4</sub>Ba dans 70 cm³ d'eau en 36 heures avec 2 mA sous 1400 volts.

J. BASTICK.

Etude du dépôt électrolytique du polonium sur le tantale, le tungstène et le molybdène; Coche A. et Haissinsky M. (C. R., 1946, 222, 1284-1286). — Les auteurs ont mesuré les potentiels critiques du dépôt du Po en solution NO<sub>3</sub>H, 0,3 n sur Ta, Mo et W. Les métaux ont été préparés sous forme de-lames, une petite lame d'or servait de seconde électrode. Les résultats ont montré que dans le cas de Ta et W il y a d'abord un dépôt indépendant du potentiel, faible pour Ta et très important pour W, et qui est suivi d'un accroissement rapide aux environsde + 0,2 volt, si des quantités déposées on soustrait le pourcentage indiqué par le palier initial, les valeurs des potentiels critiques obtenus sont +0,18 volt pour Ta et + 0,22 pour W. L'ensemble des travaux semble

indiquer que la nature de l'électrode et son état de surface interviennent dans les phénomènes du dépôt cathodique de Po, même en solution acide. Les écarts signalés sont peut être dus à des processus chimiques qui se produisent sur la surface des électrodes.

G. BULTEAU.

Un cas de double émission secondaire entre électrodes planes; Pauthenier M. et Demon L. (C. R., 1946, 222, 1339). — Deux électrodes planes et parallèles peuvent lorsqu'elles sont recouvertes d'un précipité isolant poreux donner lieu à un phénomène de double contre-émission mais il faut que ce phénomène soit amorcé au préalable.

G. BULTEAU.

Étude théorique de l'ionisation et de la décharge des ions. Application à l'interprétation de certains écarts observés; Bonnemay M. (C. R., 1946, 222, 1222-1224). — L'utilisation des courbes énergie

potentielle-distance des complexes électrode-ion déchargé et électrode-ion solvaté permet de préciser le mécanisme de la décharge et de l'ionisation et d'expliquer certains écarts expérimentaux qui se produisent quand on veut vérifier la formule de R. Audubert reliant la densité de courant à la surtension.

G. BULTEAU.

Excitation du spectre de l'azote par passage de l'effluve électrique à travers le gaz ammoniac; Janin J. et Crozet A. (C.~R.,~1946,~223,~1114). — Le spectre de l'ammoniac, dans la région ultra-violette, comprend un spectre continu attribué à l'hydrogène, des bandes dues à NH et divers systèmes de bandes dus à l'azote. Les intensités de ces systèmes sont différentes de celles qu'ils possèdent dans l'azote pur. Les auteurs décrivent en particulier quatre nouveaux systèmes dont le niveau inférieur est l'état  $\pi$   $a^1$  de la molécule d'azote.

### MÉTAUX. ALLIAGES. -SOLUTIONS SOLIDES

Interprétation métallographique de l'instabilité des ferronickels réversibles; CHEVENARD P. (C. R., 1946, 223, 1073-1076). — On est tenté d'attribuer l'instabilité à une lente précipitation d'un constituant carburé, graphite ou cémentite qui, dissous lors du chauffage, demeure partiellement en solution après refroidissement rapide. L'étude dilatométrique et thermomagnétique en conditions isothermes a révélé pour un ferronickel carburé [C 0,78; Ni 34,8; Mn 0,45 %], hypertrempé à 1100° dans l'eau, deux étapes de revenu. Pendant la seconde, c'est-à-dire au delà de 300°, il se précipite du graphite, la dureté diminue, on note une forte contraction. Durant la première étape qui s'étend de la température ambiante jusqu'à 175°, on note une expansion comme effet global. Or sur les courbes allongement-temps, obtenues avec le microdilatomètre isotherme entre 25° et 150°, on voit une contraction précéder l'expansion. On peut attribuer cette contraction à une précipitation de cémentite, favorisée sans doute par la petite quantité de Mn contenue dans l'alliage et qui soustrayant du fer au ferronickel, en diminue la densité. Cette cémentite, invisible au microscope, peut être mise en évidence indirectement en considérant la courbe de l'amplitude A de la condensation anormale liée à la transformation thermomagnétique à θ°. L'amplitude de l'instabilité est proportionnelle à la dérivée de la fonction A0. Pour interpréter l'intervalle d'inactivité qui sépare les deux étapes du revenu, on admet que la configuration désordonnée des atomes Fe, Ni, Mn, C dans la solution austénitique hypertrempée est, par hasard, propice en quelques points rares à la formation de Fe<sub>3</sub>C ou (Fe, Mn)<sub>8</sub>C. Mais la réaction s'arrête vite car la diffusion est très lente aux basses températures. Elle reprend quand la température est assez élevée pour permettre une migration des atomes dans le réseau de l'alliage.

J. BASTICK.

Durcissement superficiel des aciers par diffusion intersolide suivie de nitruration; VENTURINI

J. D. (C. R., 1947, **224**, 118-120). — L'auteur combine la méthode classique de cémentation par divers métaux et celle de nitruration par l'ammoniac afin d'obtenir des aciers divers superficiellement sans trempe ultérieure et conservant cette dureté après séjour à haute température. La résistance à la corrosion est améliorée; la durée du traitement est aussi réduite. Les opérations sont les suivantes: a) diffusion superficielle intersolide entre 850° et 950° par contact de l'acier avec divers ferro-alliages; b) rectification et polissage; c) nitruration par l'ammoniac. La température est comprise entre 475° et 550°, la durée entre 1 h 30 m et 3 h. L'emploi de certains oxydes mêlés aux poudres rend le procédé plus économique. La diffusion est facilitée en atmosphère réductrice ou neutre. Les chiffres obtenus montrent que les buts visés ont été sensiblement atteints. J. BASTICK.

Étude sur les alliages Al-Mn; FOURNIER H. (Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, nº 195, 1945). — Les résultats contradictoires acquis jusqu'à présent sur le système Al-Mn amènent l'auteur à préciser les faits suivants: 1° Entre 0 et 40 % de Mn existence d'une solution solide γ stable à haute température et provenant d'une réaction péritectique à 875°. 2° Cette solution solide γ se décompose à une température voisine de 670°, température de formation de Al<sub>4</sub>Mn, en un autre point péritectique correspondant à 25 % de Mn. 3º A froid les éléments stables sont une solution α et les composés définis Al<sub>4</sub>Mn et Al<sub>3</sub>Mn. 4º La réaction de décomposition de la solution γ donne aux alliages correspondant à 25 % de Mn une finesse de structure particulière. Il faut noter que l'auteur a mis au point un dispositif d'essorage à chaud et un appareil d'analyse thermique dans l'argon.

L'existence des phénomènes de retard thermique à la solidification pour l'aluminium raffiné à 99,99 % et son application à la préparation de cristaux uniques; LACOMBE P. et BEAUJARD L. (C. R. 1947, 224, 116-118). — Les auteurs portent une

éprouvette rectangulaire de métal pur (99,99%) à 700° sur une sole de kaolin pure bien horizontale de telle façon que l'aluminium fond dans sa gaine d'alumine dont la parfaite continuité isole le métal de la sole et évite la formation de germes. Dès 700° on laisse refroidir le four à la vitesse de 100° en 15 minutes. Il se forme alors de gros cristaux métalliques; 30 % des éprouvettes sont monocristallines. La surfusion maximum a été de 5°,4. Avec un métal moins pur la grosseur moyenne du grain diminue rapidement quand la teneur en impuretés croît.

J. BASTICK.

Étude thermodynamique du système étain-bismuth; Seltz H. et Dunkerley F. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1392-1395). — L'étude des forces électromotrices à la température de 608,1°K permet de déterminer les coefficients d'activité et les capacités calorifiques des alliages Bi-Sn. La composition de l'eutectique a été déterminée: la solution solide β contient 20 % de Bi et la solution solide α2,4 % de Sn. J. CHAUVEAU.

Influence des inclusions sur la qualité de l'acier; Portevin A. (C. R., 1946, 222, 1193-1195).

— On appelle « qualité » de l'acier le degré d'appréciation de l'acier à un emploi déterminé, ces degrés d'appréciation sont donc nettement variés. On attribue en général un rôle aux inclusions pour expliquer dans l'acier des différences de propriétés dont on ne trouve pas l'origine dans des variations de la composition chimique. Il est indispensable de partir de sérieuses données expérimentales pour étudier les relations entre les inclusions et plusieurs propriétés des pièces d'acier. Dans l'ensemble, il faut parler avec grande prudence des inclusions dans la valeur d'emploi d'un acier.

G. BULTEAU.

Position de la résistance à l'endurance des aciers par rapport à leur limite élastique dynamique; FOTIADI A. (C. R., 1946, 222, 1129-1231). — L'auteur a exécuté un certain nombre d'essais d'endurance sur des éprouvettes d'aciers à l'état trempé et revenu. Les courbes représentant la résistance à la traction en fonction de la résistance à l'endurance sous sollicitation par flexion rotative ont été tracées, à partir de ces courbes on a pu constater que lorsque la zone de température de revenu est supérieure à 500-550° la limite de fatigue des aciers est proportionnelle à leur résistance à la traction. Pour les températures de revenu inférieures à cette zone, la résistance à l'endurance n'est plus proportionnelle à la résistance à la traction. Pour la zone supérieure des températures de revenu, lorsque la courbe de certains aciers accuse une pente inférieure à 0,56 on a pu constater qu'à l'origine des briseurs d'endurance on trouvait des inclusions non métalliques. Pour certains aciers dont les courbes dans la zone supérieure des températures de revenu se situent sur la droite de pente 0,56, on a constaté à l'origine des brisures des inclusions laminées. Dans le cas où la courbe des aciers sont toujours situées sur la pente 0,56 il y a concordance entre la limite de fatigue et la limite élastique dynamique.

G. BULTEAU.

Recherches sur les propriétés mécaniques des métaux; Prot Marcel (Publications Scientifiques et

Techniques du Ministre de l'Air, nº 196, 1945). — L'auteur, dans la première partie de son travail, étudie la détermination expérimentale des courbes intrinsèques des bétons et des métaux. La machine permettant cette détermination est décrite. Les résultats des essais dans les différents cas: traction, compression, cisaillement, étude de la cohésion, sont consignés dans des tableaux. La seconde partie est consacrée à la détermination expérimentale des limites d'endurance dans les cas de flexion rotative et de torsion alternée.

J. BASTICK.

L'action protectrice des composés du plomb; MAYNE J. E. O. (J. soc. Chem. Industr. London, 1946, 65, 196-204). — L'eau distillée peut être rendue non corrosive par simple contact avec du plomb en poudre ou de la litharge, au contraire dans les mêmes conditions les sels de plomb tels que le chromate, les sulfates neutres et basiques n'ont pas la même action sur l'eau. Cette protection semble due au fait que le plomb passe en solution. Le gaz carbonique de l'atmosphère précipite le plomb en solution à l'état de carbonate basique de plomb. Cette propriété a été appliquée à la préparation de peintures, il semble qu'il faut que le pigment de plomb soit assez basique pour former des savons de plomb capables de rendre l'eau non corrosive, la non corrosivité est due à une hydrolyse des savons de plomb. Le mécanisme de l'hydrolyse du linoléate de plomb en vue de rendre l'eau non corrosive a été étudiée dans cet article il en ressort que les composés solubles du plomb sont absorbés par le métal à protéger et jouent le rôle d'adsorbants anodiques, empêchant la corrosion par l'eau. G. BULTEAU.

L'influence des inclusions oxydées sur le travers de l'acier; Colombier L. (C. R., 1946, 222, 1231-1233). — L'auteur a étudié les microinclusions qui jouent un rôle de premier plan dans la détermination des propriétés de l'acier. Une centaine de coulées d'un acier au Ni-Cr-MO ont été étudiées, ils étaient peu riches en silice et en manganèse. L'étude comportait la détermination des résiliences en long et en travers après des traitements de trempe et de revenu. Des essais faits, il apparaît une relation entre la nature des micro-inclusions et le travers de l'acier. L'auteur est amené à conclure que la nature des micro-inclusions est déterminante de la qualité du métal. Les inclusions agissent défavorablement sur le travail de l'acier. G. BULTEAU.

Mécanisme de la croissance de pellicules invisibles sur les métaux par fissures et cicatrisations; Evans U. R. (Nature, 1946, 157, 732). - La croissance de pellicules d'oxyde à la surface des métaux crée, par suite de l'augmentation de volume en résultant des discontinuités et des ruptures mécaniques que l'on peut mettre en évidence par attaque du métal sous-jacent par un liquide approprié. Par action successive de l'air, développant cette couche d'oxyde et du liquide révélant les craquelures de la couche, on remarque que celles-ci, une fois formées, disparaissent d'une fois sur l'autre et qu'il en apparaft de nouvelles. Le mécanisme de l'oxydation par l'air est donc double, un effet primaire consistant à combler les pores existants, un effet secondaire consistant à en faire apparaître d'autres. Calcul de l'accroissement de l'épaisseur de la pellicule d'oxyde; on retrouve la formule de Vernon, Akeroyd et Stroud  $y = K_3 \log (K_4\theta + K_5)$ .

Étude dilatométrique et électrique de l'anomalie présentée à basse température par le sesquioxyde de vanadium; Foex M. (C. R., 1946, 223, 1126). — Le sesquioxyde de vanadium présente à basse température une anomalie thermique mise en évidence par C. T. Anderson et accompagnée d'une augmentation d'aimentation et du moment magné-

tique. Opérant sur des baguettes de 3 à 4 mm de diamètre et de 30 à 40 mm de longueur l'auteur met en évidence vers — 100° C et par température ascendante une contraction linéaire de l'ordre de 2°/00 avec maximum à — 103° C. En même temps la conductibilité électrique devient 100.000 fois plus grande. Ces phénomènes pourraient être attribués à la disparition d'une surstructure du réseau cristallin par suite de l'augmentation de l'agitation thermique.

J. BASTICK.

## PROPRIÉTÉS DES SURFACES - ADSORPTION - COLLOIDES

Sur une théorie de la viscosité des couches monomoléculaires liée à leur structure; John M. (J. Physique, 1946, 7, 112-121).

Angles de contact reproductibles sur des surfaces métalliques reproductibles. II. Angles de contact interfaciaux entre l'eau et des liquides organiques sur des surfaces d'argent et d'or; BARTELL F. E. et CARDWELL P. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1530-1534). — Les liquides organiques expérimentés sont l'alcool amylique, l'acétate de n-butyle, le benzène, l'heptane et le bromonaphtalène. Les angles de contact sont déterminés sur une goutte d'eau baignant dans le liquide organique au contact du métal et sur une goutte de liquide baignant dans l'eau. Il existe deux angles de contact constants pour chacun de ces systèmes. — III. Angles de contact de solutions aqueuses saturées de différents liquides organiques sur l'argent et l'or; ID (Ibid., 1942, 64, 1641-1643). — Les mesures sont effectuées d'une part sur des gouttes de solutions dans l'air et d'autre part sur des bulles d'air au sein des solutions. Les surfaces métalliques d'or et d'argent adsorbent l'air et le liquide organique. Les angles obtenus sont très variables. Les auteurs ont obtenus des angles constants en utilisant des surfaces métalliques soumises suffisamment longtemps aux vapeurs des solutions aqueuses expérimentées.

J. CHAUVEAU.

Les relations d'énergie de tension de quelques films de colloïdes; Gourlay J. S. (J. oil. colour. chem. ass., 1946, 29, 94-102). — L'auteur a étudié le développement des tensions dans des films colloïdaux déposés sur un substrat. La tension dans la membrane peut être calculée en appliquant la relation de Rayleigh. Dans le film la tension T est reliée au poids w du film par unité de surface par l'équation  $T = K_0 \omega$ où Ko est la constante d'énergie de tension. Cette valeur de Ko est modifiée lorsque le colloïde absorbe de l'humidité, en général la valeur de cette constante est diminuée. Si l'on ajoute des plastifiants à la solution colloïdale, on constate que les molécules linéaires prennent moins d'orientations tendues pendant la formation des films, il s'ensuit que le facteur d'énergie de tension est diminué. Pour des produits thermoplastiques, on constate que par élévation de température l'alignement des molécules linéaires est accentué, par suite la valeur de Ko est plus faible.

G. BULTEAU.

Sur les phénomènes d'absorption et de désorption se produisant à la surface du fer après décapage à l'acide ou électrolytique: BASTIEN P., MISCHONSNIKY S. et Mile DE SENNEVILLE C. (C. R., 1947, 224, 126-127). — Le décapage à l'acide ou cathodique du fer provoque un chargement en hydrogène du métal. Une telle surface débarrassée des oxydes paraît apte à adsorber les gaz de l'air. Les auteurs ont fait leur étude avec un fil de 2 mm ou acier extra-doux Martin basique (C = 0,06 %), recuit à 950°. Chargé en hydrogène pendant 48 heures le fil est séché et on suit en atmosphère sèche la variation de son poids. Celui-ci augmente, d'abord rapidement puis plus lentement. Cet accroissement de poids n'a pas lieu dans le vide. Ceci montre qu'il y a adsorption des gaz de l'air. Les quantités d'azote et d'oxygène adsorbés après 100 heures de séjour à l'air sont respectivement d'environ 30 cm³ et 15 cm³ pour 100 g de métal. Lors de la désorption de l'hydrogène la restitution des gaz de l'air n'est pas totale. La proportion d'oxygène est plus faible que dans l'air Ceci résulterait de la formation d'eau par combinaison de O2 adsorbé avec l'hydrogène activé.

J. BASTICK.

L'adsorption multimoléculaire; Foster A. G. (J. Chem. Soc., 1945, p. 769-773). — Dérivation simplifiée des équations générales de Brunauer (J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 399), relatives à l'adsorption multimoléculaire, et discussion de l'application de cette théorie aux types anormaux d'isothermes.

P CARRÉ

L'adsorption des vapeurs condensables par les solides poreux, isothermes linéaires et équation de Langmuir; Foster A. G. (J. Chem. Soc., 1945, p. 773-776). — Application et discussion de la théorie de Langmuir à l'adsorption des alcools méthylique, éthylique, n-propylique, isopropylique, n-butylique et du dioxane sur le gel de silice, C et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On montre que lorsqu'il y a accord pour l'adsorption en couches multiples, la formation de la première couche est en accord parfait avec la théorie de Langmuir. Les valeurs de saturation calculées pour l'adsorption unimoléculaire aux basses pressions sont en accord avec celles fournies par la méthode d'Emmett et Brunauer (J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1553) aux hautes pressions.

P. CARRÉ.

Sur l'activité chimique de l'hydrogène dé-

sorbé par le palladium et ses alliages; Bénard J. et Albert Ph. (C. R., 1947, 224, 45-47). — Les auteurs étudient l'activité de l'hydrogène désorbé par le palladium et ses alliages par réduction d'une solution oxydante. Le métal en feuilles minces est saturé d'hydrogène par électrolyse puis suspendu à une tige de verre et immergé dans un volume déterminé du réactif de titre connu. La réduction du réactif est déterminé par titrage. Les réactifs employés sont (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub> et MnO<sub>4</sub>K mais ce dernier ne donne pas des résultats toujours reproductibles. A 200,80 % de l'hydrogène sont désorbés sous une forme active. Quand la température s'élève la vitesse de désorption croît mais la proportion d'hydrogène actif décroît. Avec des alliages Pd-Au l'influence de la température s'atténue quand la teneur en Au croît. Pour 25 % d'or le phénomène est indépendant de la température. A température donnée la quantité d'H actif désorbé diminue quand la teneur en Au croît. L'activité chimique de l'hydrogène désorbé reste localisée à la surface du métal. J. BASTICK.

Sur le mécanisme de la semi-perméabilité des membranes organiques; Petitpas T. et Mathieu M. (C. R., 1946, 222, 1486-1488). — Les expériences ont porté sur des membranes de nitrocellulose, de cellophane, de polystyrols, et sur les solvants usuels à la température et à la pression ordinaire. Une vapeur active passé sélectivement. Deux vapeurs séparément neutres peuvent, mélangées, être actives.

H. RICHET.

Détermination de la capacité d'échange de base dans la montmorillonite; GLAESER R. (C. R., 1946, 222, 1179-1181). — L'auteur est parti de montmorillonite calcique séparée d'une terre provenant de Camp-Berteau (Maroc). L'argile a été transformée en montmorillonite acide en la traitant plusieurs fois par une solution n/5 de CIH. Le dernier traitement est suivi de lavages jusqu'à disparition de toute trace d'acide. Plusieurs échantillons sont additionnés de quantités croissantes de base. A chaque échantillon on ajoute de l'eau distillée pour réaliscr des suspensions. On centrifuge, on titre la base restant dans les liquides surnageants. Les résultats sont donnés en portant en abscisse les quantités de base ajoutées et en ordonnées la base résiduelle dans la solution. Les points relatifs à la soude et à la lithine sont sur la même droite. La chaux et le baryte en faible excès donnent aussi une droite commune. Les deux droites prolongées se coupent en un point P, ce point indépendant de la base utilisée est considéré comme définissant l'acidité libre de l'argile, c'est la capacité d'échange de base de la montmorillonite. G. BULTEAU.

Effet du traitement acide sur la capacité d'échange de base de la montmorillonite; Glaeser R. (C. R., 1946, 222, 1241-1242) — L'action d'un acide fort concentré sur la montmorillonite permet d'extraire les éléments métalliques qui constituent le minéral: Al.Fe.Mg. Les quantités qui sont extraites croissent avec la durée du traitement. Au bout d'un temps assez long de contact avec les acides on obtient un résidu solide de silice amorphe. L'auteur a cherché à étudier la variation de la capacité d'échange en fonc-

tion du degré d'épuisement du minéral en ses ions métalliques. Les diagrammes de rayons X ont montré que la structure de la montmorillonite se conserve à peu près intacte malgré l'extraction des cathions. Les résultats de cette étude ont amené l'auteur à conclure que la capacité d'échange des montmorillonites traîtées par des solutions bouillantes d'acides forts décroit proportionnellement à la quantité de Mg extrait.

G. BULTEAU.

Stabilité des phases composées de palmitate de lithium et d'eau et de palmitate de lithium avec du chlorure de lithium et dé l'eau; Vold H. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 465-469). — Détermination des conditions d'existence de la première de ces phases. Comparaison avec la stabilité du palmitate de sodium dans l'eau. Influence de la concentration et de la température. Le chlorure de lithium (quelque %.) semble favoriser la formation d'une phase plus hautement organisée.

H. RICHET.

Tension superficielle des solutions colloïdales et leur stabilité; Rossi G. et Monforte F. (Gazz. Chim. Italiana, 1940, 70, 431-437). — Les auteurs ont déterminé les tensions superficielles et la stabilité de solutions colloïdales de trisulfure d'arsenic et d'hydrate ferrique dans des mélanges d'eau et CH<sub>3</sub>OH, d'eau et d'alcool propylique et d'eau et d'acétone. Les résultats obtenus montrent qu'il n'existe pas de relations entre la tension superficielle d'une solution colloïdale et sa stabilité.

M. MARQUIS.

Mesure de la répartition des particules dans des systèmes dispersés; Dotts W. M. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 326-329). — L'auteur propose une modification des méthodes micromanométriques déjà utilisées. Les modifications portent sur la technique à suivre et sur les calculs à exécuter. Description d'un nouvel appareil de sédimentation.

H. RICHET.

Décomposition du peroxyde d'hydrogène par des hydrosols d'iodure basique de glucinium; Cohen B. (J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1340-1341).

— L'activité catalytique de l'ion I- est augmentée par son adsorption sur un support de (HO)<sub>2</sub>Gl colloïdal.

J. CHAUVEAU.

Méthodes optiques dans l'électrophorèse. Principes, appareillage, déterminations des constantes de l'appareillage, application à la mesure des indices de réfraction; Longsworth L. G. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 219-229). — Description d'un appareil optique et de son utilisation pour la mesure des différences d'indice de réfraction dans les solutions aqueuses. F. BOUQUET.

Sur la mesure des dimensions caractéristiques des poudres par des méthodes de photo-extinction. I. Considérations théoriques; Rose H. E. et LLOYD H. B. (J. soc. Chem. Industr. London, 1946, 65, 52-58).

## CHIMIE PHYSIQUE

### STRUCTURE DES ATOMES ET RADIOACTIVITÉ

Les particules ultra-légères accompagnant 1'émission β; Thibaud J. (C.R., 1947, 224, 914-915).— L'auteur donne des graphiques et des clichés de trajectoires magnétiques obtenus avec les particules ultralégères qu'il appelle électrinos. Il en ressort en particulier que le pouvoir de pénétration des électrinos, mesuré dans Pt, Pb, Al sans atteindre la valeur des rayons γ est nettement supérieur à celui des corpuscules d'. L'action du champ électrostatique permet de déduire les valeurs des rapports  $\mu/e_m \ge 3c$  et  $E/e_m \ge 10^{14}$ . (E, e, μ = énergie, charge, moment magnétique). Les résultats obtenus sont peut-être de nature à jeter un jour nouveau sur une anomalie des spectres B, anomalie caractérisée par la présence de particules positives légères dont plusieurs aspects semblent en accord avec les résultats de l'auteur : pénétration supérieure au rayonnement β, spectre de quantité de mouvement plus resserré vers les petites valeurs (ρH ~ 103) que pour les β concomitants d'où un rapport E/e voisin de celui trouvé pour les électrinos. Enfin les électrinos localisent leur énergie observable dans une bande relativement étroite en accord avec l'étroitesse du spectre des pH. Par contre il y a une différence de comportement du spectrographe magnétique et du Wilson vis-à-vis des particules anormales.

J. BASTICK.

- \* Le noyau de l'atome et les rayons cosmiques; Wäffler H. (Bull. Ass. suisse Electr., 1944, 35, 750-754). Rapide-exposé des problèmes de physique corpusculaire et de leur rapport avec les rayons cosmiques.
- \* Enveloppe électronique et noyau atomique; Wäffler H.(Schweiz. chem. Ztg, 1945, 28, 265-277). Conceptions modernes sur la structure de l'atome, sur la radioactivité naturelle et la radioactivité artificielle et sur les rayons cosmiques.
- \* Les principes de la physique du noyau; Bloch L. (Rev. gén. Electr., 1946, 55, 31-35). Connaissances actuelles sur la physique du noyau; dans quelle direction se développe-t-elle? Rappel de définitions: protons et neutrons, forces nucléaires. Équations de Maxwell-Lorentz. Liaison entre champ et matière. Considérations sur le photon et le méson. Constitution du noyau. Interaction entre deux particules nucléaires.

Sur le spin des particules élémentaires; Lubanski J. K. (Physica, 1941, 8, 44-52). — On calcule en utilisant les notations « ondorielles », les valeurs moyennes des opérateurs  $S_2$  et  $S_2 + A_2$ , où  $(S_1,iA)$  est le bivecteur de la transformation infinitésimale de Lorentz, pour les particules élémentaires de spin arbitraire, le spin d'une particule étant défini de la manière proposée par Fierz et Pauli. Les calculs n'ont été faits que pour les solutions des équations ondorielles qui sont équivalentes aux solutions des équations

DOC. CHIM. PHYS., 1947.

spinorielles de Dirac et Fierz. On trouve que  $\overline{S}^2$  n'est invariant que pour les particules dont le nombre quantique S relatif au spin est égal à 1,0 ou 1/2. Dans ce dernier cas, l'invariance de  $\overline{S}^2$  a une analogie classique. L'expression que l'on trouve pour  $\overline{S}^2 + \overline{A}^2$  permet de lier d'une façon invariante le nombre quantique s de spin à la valeur du moment intrinsèque d'impulsion.

Étude des électrons libres possédant un spin arbitraire et une masse non nulle; KRAMERS H. A., BELINFANTE F. J. et LUBANSKI J. K. (Physica, 1941, p. 597-627). — Etude des solutions de la fonction d'onde pour le rang  $N: (N_x + \Gamma^{\lambda}\delta_{\lambda}) \Psi = 0$  qui est une simple généralisation de l'équation de Dirac pour les électrons libres et grâce à laquelle on peut étudier des particules possédant un spin arbitraire et une masse non nulle. On peut classer les différentes solutions en groupes satisfaisant aux équations de Klein-Gordon avec pour N>2 différentes valeurs de la constante de masse. Dans le cas où N=1(électron de Dirac) et N=2 (théorie du méson donnée par Moller, Rosenfeld et Belinfante), la constante de masse ne peut prendre qu'une seule valeur. Ces solutions pour lesquelles la constante de masse est la plus faible, correspondent aux particules de Dirac possédant un spin arbitraire. Au moyen de la méthode des variations dont on peut déduire la fonction d'onde, on peut établir, sans ambiguité, les expressions donnant le vecteur, de la densité de charge du courant et le tenseur de la densité instantanée de l'énergie. Dans le cas où N > 2, la description des particules élémentaires est très difficile car l'expression obtenue donnant l'énergie n'est pas définie. On peut résoudre le problème comme on le fait dans le cas de l'électron de Dirac quand N=1.

P. CLÉMENT.

- \* Sur la diffusion des neutrons par les protons; SMORODINSKY J. (J. Phys., Moscou, 1944, 8, 219-224). Examen des résultats expérimentaux sur la diffusion neutron-proton conduisant à la nécessité d'une modification de la formule Bethe-Peierls. Une formule correcte peut être obtenue sans hypothèse particulière sur le mode d'interaction. Déviation de la diffusion de la symétrie sphérique. Comparaison avec la diffusion proton-proton.
- \* Rayonnement secondaire des mésons dans différentes substances; Ballario C. et Benini M. (Ricerca sci., 1942, 2-3, 136-138). Relation entre le rayonnement secondaire des mésons et le numéro atomique de la substance traversée.

Considérations sur les forces nucléaires et quelques résultats expérimentaux sur la diffusion par choc des neutrons contre les protons; B. FÉRRETTI (Il Nuovo Cimento, 1943, p. 25-32). — L'auteur rappelle sommairement les principales hypo-

thèses sur les forces nucléaires, expose les résultats de quelques calculs préliminaires destinés à déterminer la section de choc de diffusion des protons contre les neutrons sur le fondement des hypothèses de Möller et Rosenfeld, montrant avec un argument semi-quantitatif que probablement, seuls les termes statistiques d'interaction sont importants pour le phénomène que l'on étudie.

J. SACONNEY.

\* Les forces qui maintiennent les noyaux des atomes; Fierz M. (Schweiz. chem. Zig, 1945, 28, 317-319). — Conférence élémentaire sur la constitution du noyau et les forces s'exerçant entre 2 protons, 2 neutrons, 1 proton et 1 neutron. Aperçu des théories modernes.

Choc entre proton et neutron et forces nucléaires statiques; B. Ferretti (Il Nuovo Cimento, 1943, p. 229-252). — Dans cette note, l'auteur entame la discussion de l'influence des termes d'intraction non statiques de la théorie de Möller et Rosenfeld sur la diffusion par choc proton-neutron. Après avoir calculé l'expression relativiste de la sphère de choc, ainsi que l'équation de première approximation du problème, l'auteur démontre comment, malgré l'artifice de Möller et Rosenfeld, on trouve des divergences dans les origines qu'on ne peut résoudre que par une opération de « coupage » aux courtes distances.

J. SACONNEY.

Choc des neutrons contre protons et deutons; M. Ageno, E. Amaldi, D. Bocciarelli, G. C. Trabbacchi (Il Nuovo Cimento, 1943, p. 253-278). — La mesure de la sphère de choc de neutrons de 4,1, 12,5 et 13,5 MeV contre des noyaux de carbone, des protons et des deutons, a été réalisée en détectant les neutrons au moyen de 3 compteurs proportionnels en coïncidence. A titre de contrôle, la mesure a été refaite en détectant les neutrons (14 MeV) au moyen de l'activité de 9 minutes induite dans le cuivre suivant le processus

68 Cu (n<sub>1</sub>Zn) 62 Cu

L'auteur a enfin étudié le processus de désintégration du deuton

 ${}_{4}^{2}D (n_{1}Zn) {}_{4}^{4}H$ 

dont la sphère de choc se trouve être pour un neutron de 11 à 15 MeV d'une section égale au maximum à 9-4.10-26 cm². Les valeurs des sections des diverses sphères de choc n-p et n-d ont été comparées à celles obtenues par d'autres auteurs et à celles calculées par la théorie.

J. SACONNEY.

Capture de neutrons en résonance dans l'aluminium; Sizoo G. J. et Eijkman C. (Physica, 1941, p. 868-870). — Vérification de la capture de neutrons en résonance dans l'aluminium. L'activité due aux neutrons en résonance se réduit à un faible pourcentage de l'activité thermique des neutrons. La distribution des neutrons en résonance dans la paraffine montre que l'énergie est du même ordre de grandeur que celle des neutrons en résonance dans l'iode.

P. CLÉMENT.

Niveaux de résonance pour la capture des

neutrons de l'argent, du cuivre et du zinc; COSTER D., DE VRIES H., DIEMRE G. et NOTEBOOM P. (Physica, 1941, p. 825-850). — Les neutrons A et B d'argent n'existent pas. Il y a seulement un niveau de résonance de 6,5 volts ayant une étendue r de 0,42 volts, tandis que celle de Doppler n'est que de 0,07 volts. La courbe d'absorption des neutrons d'argent en résonance coïncide presque parfaitement avec la courbe théorique. Les faibles différences doivent être dues à un ou plusieurs niveaux d'énergie plus élevés. Dans le cas des procédés (ny) (capture d'un neutron et émission d'un quantum γ) pour le Ca (période: 12,8 h), Cu (période: 5 min), Zn (période: 56 min), on trouve des niveaux d'énergie plus élevés et égaux à 600, 650, 5.200 volts. Les courbes d'absorption ne coïncident pas avec les courbes théoriques calculées à partir des formules de Breit et Wigner; les différences indiquent la présence de deux niveaux laissés qui contribuent à l'activation. Dans ce cas, les étendues des niveaux ne sont pas connues avec certitude mais sont certainement supérieures de plusieurs volts aux valeurs de Doppler. L'analyse finale des courbes d'absorption du cuivre et du zinc sera faite ultérieurement. P. CLÉMENT.

Fonction d'excitation électronique du niveau métastable 2°S de l'hélium; Woundenberg J. P. M. et MILATZ J. M. W.). — (Physica, 1943, p. 871-884). - Quand on bombarde des atomes d'hélium avec des électrons dans un tube à excitation, ces électrons portent les atomes à un niveau d'énergie supérieur. Il se forme ainsi des atomes métastables dont la concentration est déterminée en mesurant l'absorption de ces atomes pour un rayon lumineux possédant une longueur d'onde  $\lambda = 10830$  Å et traversant un tube d'absorption dans lequel sont produits les atomes métastables. On constate que la courbe d'absorption en fonction de la pression d'hélium est une parabole, ce qu'il est possible d'expliquer en supposant que la partie libre des atomes métastables formés dans le trajet du rayon lumineux est si faible que la concentration de ces atomes peut s'écrire au moyen d'une équation de diffusion. On détermine d'une façon indirecte le nombre total d'atomes métastables produits par seconde. P. CLÉMENT.

Ralentissement des neutrons dans les substances hydrogénées; M. Ageno (Il Nuevo Cimento, 1943, p. 41-48). — En admettant, d'après les mesures récentes de Amaldi, Bocciarelli, Ferretti et Trabacchi, que dans un choc neutron-proton, la diffusion ne soit pas isotrope mais suive la loi;

$$p(\theta) d\theta = 1/2 (1 + b\cos\theta) \sin\theta d\theta$$

les auteurs calculent d'une part le nombre total de neutrons de rapidité donnée issus d'un bloc illimité de paraffine contenant la source et, d'autre part, la moyenne des carrés des distances de ces neutrons à la source. Ils discutent ensuite la possibilité de comparer les formules trouvées aux résultats expérimentaux.

J. SACONNEY.

Radioactivité provoquée dans le zirconium par bombardement de neutrons rapides; Ageno M. (Il Nuovo Cimento, 1943, p. 33-40). — Lorsque l'on bombarde le zirconium avec des neutrons rapides, il se forme divers isotropes radioactifs, dont quelquesuns sont déjà connus (période de 78 heures, 60,5 heures, 3,6 heures) et trois nouveaux (périodes de 22 minutes, 3 minutes et 5 secondes). En prenant une série de photographies à la chambre de Wilson dans un champ magnétique, on obtient des renseignements sur le signe des particules émises, sur la forme et sur la limite supérieure des spectres des électrons de désintégration.

J. SACONNEY.

Radioactivité provoquée dans le zirconium par bombardement de neutrons rapides; Ageno Mario (Gazz. Chim. Italiana, 1945, 75, 54-61).

Sur l'énergie de fission du thorium; San-Tsiang T., Zah-Wei H. et Faraggi H. M<sup>me</sup> (C. R., 1947, 224, 825-826). — Pour déterminer l'énergie de fission du thorium <sup>233</sup>Th les auteurs emploient la méthode de l'émulsion photographique avec deux plaques Ilford Nuclear Research C<sub>1</sub> imprégnées respectivement d'une solution de nitrate de thorium et de nitrate d'urane de même concentration, séchées puis exposées aux neutrons rapides de Gl + D (6,7 MeV). La comparaison des résultats en supposant que le rapport le plus probable des masses des fragments soit le même pour le thorium que pour l'uranium (2/3) permet d'obtenir pour l'énergie cinétique la valeur suivante :

## $(E_{cin.})$ <sup>235</sup>Th = 135 ± 10 MeV

Ce résultat est en bon accord avec l'estimation de Bohr et Wheeler et cette concordance semble indiquer que l'énergie de l'excitation des fragments et l'énergie des neutrons est à peu près la même pour la fission de l'uranium et du thorium.

J. BASTICK.

- \* La fission atomique et le cyclotron; Wall T. F. (Engineering, 1945, 160, 134-135). Rappel des propriétés caractéristiques des particules atomiques utilisées comme projectiles en vue de la désintégration atomique. Aspects spéciaux du problème de la désintégration du noyau d'U. Principes et fonctionnement du cyclotron permettant de communiquer aux particules de « bombardements atomique » la vitesse nécessaire pour pouvoir rompre les structures nucléaires des atomes les plus lourds.
- \* Le plutonium. Développement et processus de marche des « piles » à réaction nucléaire ininterrompue; (Metal Industr., London, 1945, 67, 305). Principe de la « pile ». Mode d'obtention d'un composé d'U pur. Problème de l'étanchéité des boîtes d'aluminium contenant l'uranium.
- \* Le développement de la bombe atomique; (Engineering, 1945, 160, 136). L'exposé du premier ministre anglais: historique, rappel des travaux de Becquerel, Rutherford et Soddy, Joliot-Curie. La radio-activité artificielle. Les neutrons comme particules de bombardement atomique. Les travaux de Fermi.
- \* L'énergie atomique libérée; (Coke smokeless-Fuel Age, 1945, 7, 172-175). — Structure de l'atome. Méthodes utilisées pour dissocier l'atome. Origine de

l'énergie atomique. D et U. Le problème des applications industrielles.

- \* Quelques précisions sur la mise en valeur de l'énergie atomique; FRYDLENDER J. H. (Rev. Prod. Chim., 1945, 48, 150-151, 153, 155). Notions sur la chimie de U, sur l'élément plutonium. Exposé de la situation actuelle de la mise en valeur de l'énergie atomique: utilisation militaire et applications pratiques de Pu et de U-235.
- \* Rôle du savant pendant la guerre; APPLETON E. (Engineer, London, 1945, 180, 417-419). Les savants au service de la guerre. La bombe atomique: historique des travaux sur la physique nucléaire depuis Rutherford à nos jours. L'uranium 235 et 238, conditions pour obtenir sa « fission »; le plutonium 239 et méthode pour le produire à partir de l'uranium 239.
- \* La bombe atomique. (Engineer, London, 1945, 180, 150-153). La réaction en chaîne et la bombe atomique. Le comité du professeur Sir George Thomson et les travaux effectués par lui. Prise de contact entre les savants des U. S. A. et d'Angleterre. Programme des travaux : répartition des recherches parmi les universités, recherches et développements dans les établissements industriels, fabrication d'uranium métallique, eau lourde. Transfert des groupes de recherche anglais aux U. S. A.
- \* La bombe atomique (Engineer, London, 1946, nº 181, 2-3). Deux usines à Clinton et une à Hanford sur la Columbia River pour la production de <sup>235</sup>U et de plutonium. Séparation des isotopes d'uranium à l'état d'hexafluorure d'uranium gazeux à une température supérieure à la température ambiante. La faible différence de densités entre <sup>235</sup>U et <sup>238</sup>U exige un équipement comportant 4,000 étages de diffusion. Montage et essais de la bombe à Los Alamos, New Mexico.
- \* L'énergie atomique; HÆNNY C. H. (Bull. tech. Suisse, 1945, nº 26, 353-359). L'auteur donne un aperçu sur la constitution de l'atome, la rupture des noyaux lourds, le mécanisme de la réaction par chaînes, la production du plutonium en passant par le neptunium, les constituants d'un générateur d'énergie atomique à désintégration réglée (centrale) ou brutale (bombe). Description du générateur d'énergie atomique. La nature des « cendres ».

Énergétique nucléaire et activité  $\beta$ ; Saha M. N. et Saha A. K. (Nature, 1946, 158, 6-9). — Compte rendu sommaire des travaux entrepris depuis 1934 dans le laboratoire des auteurs. Essais de représentation des résultats relatifs aux radioactivités induites des différents noyaux. On en déduit des règles de stabilité en fonction du nombre isotopique I=N-Z et du numéro atomique Z. Expression de la valeur des énergies libérées E-, EK et E- dans les transitions  $\beta$ -,  $\beta$ + et dans les captures K en fonction de I, de A et d'un terme de spin  $\chi$  (Z, A). Cas des noyaux à N et Z pairs, à N et Z impairs. Groupement des résultats en courbes et en tableaux.

Sur l'hypothèse de la variabilité dans le temps de la désintégration \( \beta \) et les possibilités de preuve expérimentale; HOUTERMANS F. G. et JORDAN P. (Z. Naturforsch, 1946, 1, 125-130). — On envisage les conséquences de l'hypothèse cosmologique de Dirac-Jordan sur la variation dans le temps des constantes de décomposition des désintégrations à rayonnement β (positif ou négatif) et des processus de capture K (mais pas du rayonnement α). La démonstration d'une variation de la vitesse de désintégration \( \beta \) au cours des siècles peut être attendue: 1º d'un désaccord entre les valeurs expérimentales actuelles de désintégration \( \beta \) et de capture K de l'isotope 40 K et la quantité totale de l'isotope 40A, étant supposé que ce dernier provient uniquement du précédent; 2º des différentes valeurs obtenues pour l'âge de la terre d'après les teneurs relatives en 87 Rb et 87 Sr; 3º de la modification des ramifications des produits C des séries de décomposition radioactives, et de la modifiçation des intensités relatives des anneaux pléochroïques de la série du Th. On discute également les différentes valeurs trouvées pour l'âge de l'atmosphère (au plus 1,6.109 ans) et pour l'âge des micas lépidolithes de différentes provenances.

M. BASSIÈRE.

Spectre de rayons β; Van der held (E. F. M.) (*Physica*, 1941, 8, 196-208). — L'auteur discute la formule de Fermi et Konapinski-Ulhenbeck qui donne le nombre de particules ayant une énergie comprise entre W et W + dW;

$$\begin{split} \mathbf{F}(\mathbf{Z}\mathbf{W})\mathrm{d}\mathbf{W} &= \mathbf{G}^2[\mathbf{M}]^2\mathbf{W}_V \, \overline{\mathbf{W}^2\text{-}1} \, \, (\mathbf{W}_0\text{-}\mathbf{W}_1)^2 \quad \frac{4\,\mathrm{M}e\,\mathrm{M}y}{\Gamma^2(3+2\gamma)} \\ &\qquad \qquad (2\,\rho\sqrt{\overline{\mathbf{W}^2\text{-}1}})^2\,\gamma \, [\Gamma(1+\gamma+i\,y)]^2\,\mathrm{d}\mathbf{W} \end{split}$$

Z étant la charge, G est une constante, M un élément de la matrice du noyau,  $\gamma = \sqrt{a^2Z^2} - 1$ , Wo est l'énergie maxima limite,  $\alpha = \frac{e}{hc} = \frac{1}{37,37}$  et  $y = \alpha$  WZ  $\sqrt{W^2 - 1}$ ,  $\rho$  est le rayon du noyau. Examen de différents spectres qui doivent être considérés comme des combinaisons de deux ou plusieurs spectres de rayon  $\beta$  avec différentes énergies limites maxima.

Sur le rayonnement pénétrant du RaE; LECOIN M. (C. R., 1947, 224, 912-913). — L'énergie moyenne par désintégration des rayons β du RaE déterminée par des mesures calorimétriques est de 318 + 5 ekV tandis que celle qui est tirée des spectres continus, obtenus par la chambre Wilson est de 255 ± 15 ekV. L'auteur a pensé que cette différence pouvait s'expliquer par l'absorption dans les parois du calorimètre d'un rayonnement non électronique émis par le RaE. Pour vérifier cette hypothèse l'auteur absorbe le rayonnement  $\beta$  par un tube à triple paroi entre lesquelles circule un courant d'eau; le rayonnement pénétrant éventuellement émis par RaE est absorbé par un cylindre de plomb ayant même axe que le tube et la quantité de chaleur dégagée est mesurée par la méthode de micro calorimétrie adiabatique de Swiétoslawski. L'appareil est préalablement étalonné avec une source de radon d'intensité connue. Il résulte de ces expériences que si le rayonnement pénétrant existe, il correspond à une énergie inférieure à 15 ekV par désintégration et la différence entre les énergies moyennes obtenues par voie calorimétrique et par la chambre Wilson ne peut être expliquée par l'absorption d'un rayonnement pénétrant dans les parois du calorimètre. Il parait nécessaire d'admettre qu'il y a 1,1 rayon β émis par chaque désintégration de RaE ce qui est en accord avec les expériences de numération directe du nombre de rayons β par désintégration.

J. BASTICK.

Remarques sur le champ de rayonnement mésique; Serre J. (Physica, 1941, p. 748-758). — On étudie le comportement à l'infini de certaines intégrales de surface intervenant dans l'expression de l'impulsion et du moment d'impulsion attachés à un champ de mésons dont la source est un oscillateur nucléaire de fréquence suffisamment élevée pour que le champ de mésons soit rayonnée à grande distance. On établit la formule analogue à celle d'Abraham et Sommerfeld en électromagnétisme. Les calculs se bornent à l'approximation du rayonnement dipolaire.

Les effets de la radioactivité sur un acide naphténique; Breger I. A. et Burton V. L. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1639-1642). — Les auteurs suggère que les acides naphténiques peuvent être des produits de dégradation des stérols. L'irradiation d'un acide naphténique (ac. cyclohexanecarboxylique) par les rayons α et les deutérons conduit à sa transformation en l'un des constituants naphténiques des huiles minérales brutes. Dans le bombardement, l'anneau cyclohexane, plus stable que celui du cyclopentane, n'est pas ouvert. Le mécanisme suivant lequel l'ac. cyclohexanecarboxylique est transformé en cyclohexane et cyclohexène est encore inconnu. Plusieurs hypothèses sont proposées : décarboxylation et déshydrogénation simultanée en cyclohexène, avec hydronation subséquente d'une partie de ces composés pour donner des hydrocarbures saturés; décarboxylation en cyclohexane suivie d'une déshydrogénation partielle en cyclohexène; réduction préliminaire en dicyclohexylcétone et transformation subséquente en hydrocarbures. M. BASSIÈRE.

Les effets de la radioactivité sur les acides gras; Sheppard C. W. et Burton V. L. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1636-1639). — Plusieurs processus sont possibles dans la décomposition des acides gras sous l'influence du bombardement par les particules a: déshydrogénation, décarboxylation, formation d'acides de bas poids moléculaire solubles dans l'éau, formation de méthane et de carbures plus élevés formation de CO et d'eau, soit directement, soit par action des particules a sur le CO2 et H2 déjà formés Les processus prépondérants sont les deux premiers mais la déshydrogénation ne se fait pas sur la même molécule que la décarboxylation, car les produits non saponifiables ne sont pas non saturés. Les acides gras peuvent être décarboxylés par le rayonnement d de façon à donner les hydrocarbures des pétrole naturels. M. BASSIÈRE.

\* Un cyclotron de 50 MeV en construction à Moscou (Chem. Industr., London, 1941, 60, 26). — Renseignements sommaires sur un cyclotron en construction à l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de Moscou. Il donnera des deutons de 50 MeV et des particules α de 100 MeV. Le circuit magnétique pèse 1.000 t et le bobinage 18 t. Le prix de revient est estimé à 1,5 millions de roubles.

Contribution à l'étude des coïncidences fortuites dans un système de compteurs de Geiger et Müller; Frongia G. et Romagnino M. (Il Nuovo Cimento, 1943, p. 85-92). — Après un bref résumé des diverses formules employées pour déterminer les coïncidences fortuites dans un système de compteurs de Geiger et Müller, les auteurs proposent une expression générale pour calculer les coïncidences accidentelles; ils en font ensuite la vérification expérimentale dans un cas particulier avec un système de compteurs en parallèle et obtiennent des résultats pleinement satisfaisants.

J. SACONNEY.

Contribution à l'étalonnage des nouvelles plaques photographiques utilisées en physique nucléaire; Cotton E. (C. R., 1947, 224, 823-824). -Les nouvelles émulsions photographiques spécialement riches en argent et à grains fins (Plaque Ilford Ltd-Spécial Concentrated-Half-tone, épaisseur 40 μ) ont été étalonnées récemment par divers auteurs. Cette fois les mesures sont prolongées jusqu'à 10,5 MeV en utilisant les groupes de rayons a de longs parcours du thorium C' LP1 et LP2 et aussi groupe principal afin de permettre le raccordement aux résultats antérieurs. Pour séparer les rayons l'auteur utilise le spectrographe magnétique à grand pouvoir séparateur de S. Rosenblum, installé dans l'entrefer du grand aimant permanent de Bellevue. La longueur du parcours est donnée par  $L=\sqrt{l^2+Z^2}$ , l'étant la longueur de la projection horizontale du parcours et Z la profondeur réelle de l'extrémité de la trajectoire Z = 2,05 zoù z est la différence de côte entre les extrémités de la trajectoire mesurée avec la vis micrométrique du microscope. Les parcours mesurés dans la gélatine sont plus longs d'environ 4 % que ceux donnés par TSIEN SAN-TIANG, CHASTEL et M mes FARRAGI et VIGNE-RON( C. R. 1946, 223-571). Ceci peut être expliqué par la différence des émulsions utilisées et surtout par les effets d'un vide poussé qui dessèche les émulsions. En conclusion les mesures de parcours dans les plaques nouvelles peuvent servir à déterminer l'énergie des particules à condition de tenir compte de la nature de l'émulsion de la contraction de la gélatine s'il y a lieu et de la pression gazeuse régnant autour de la plaque lors des expositions.

J. BASTICK.

- \* Le radium au Canada; Camsell C. (Chem. Industr., London, 1941, 60, 325-327). Historique de la découverte et de la mise en exploitation de la mine de pechblende au nord du Canada. Description du procédé utilisé pour son exploitation et sa métallurgie.
- \* Sur la radioactivité de quelques eaux naturelles; Lovera G. (Ricersa sci., 1941, 12, 167-168). Série de mesures sur des eaux radioactives de quelques vallées de la province de Cuneo. Absence de sels de Ra.

Quelques applications de la radioactivité artificielle à la chimie. Structure des molécules. Réactions d'échange. Mécanisme et cinétique des réactions chimiques. Analyse qualitative et quantitative; DAUDEL R. et collaborateurs (J. Chim. Phys., 1944, 41, 49-56). — L'application à la détermination des structures se base sur la méthode de Wibron. Diverses réactions d'échange ont pu être mises en évidence par la radioactivité artificielle, mais il y a lieu de distinguer parmi les réactions celles qui comportent la formation d'une molécule composée intermédiaire et celles qui comportent la superposition de dissociations et de reformations constantes des particules en jeu. Une théorie reliant la cinétique des réactions chimiques à celle des échanges permet de déterminer l'ordre de grandeur des coefficients de vitesse de dissociation des complexes (R. Daudel et P. Salzedo). De ces mesures, on peut déduire dans certains cas le mécanisme des réactions chimiques (M. Charlot). Enfin les radioéléments fournissent des méthodes très sensibles pour l'analyse qualitative et quantitative des éléments (P. Salzedo: dosage de mélanges en faibles quantités de chlorures, bromures, iodures).

Y. MENAGER.

### PROPRIÉTÉS DES ATOMES - POIDS ATOMIQUES

\* Enrichissement de l'argent en isotope lourd par migration ionique dans l'iodure d'argent; KLEMM A. (Naturwissenschaften, 1944, 32, 69-70). — La teneur en <sup>109</sup>Ag passe de 48 % à 51 % pendant l'électrolyse. Théorie.

Diffusion thermique dans les gaz; Weber S. (*Physica*, 1941, p. 1113-1123). — Etude théorique et expérimentale des phénomènes de diffusion thermique dans les mélanges de gaz argon-hélium et gaz carbonique-oxygène.

P. CLÉMENT.

### STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

- \* Sur un nouveau système périodique des éléments; Schultze H. (Naturwissenschaften, 1944, 32, 58-59). Système basé sur l'arrangement des couches et sous-couches électroniques des éléments. Ses avantages.
- \* Un nouveau tableau périodique en spirale; EMERSON E. I. (J. Chem. Educ., 1944, 21, 111-115).

— Exposé des avantages de cette nouvelle disposition par rapport à la disposition classique en lignes et colonnes.

Une nouvelle méthode de calcul des valences (à l'aide de la mécanique broglienne). Son application à l'étude des terres rares et des transuraniens; DAUDEL R. (J. Chim. Phys., 1944, 41, 12-

17). - La méthode est une application des travaux de Fermi et Goeppert Mayer et repose essentiellement sur la notion de couche. Elle admet que ce sont les électrons de surface et non pas seulement ceux de la couche dite superficielle de l'atome qui interviennent dans les phénomènes de valence. Elle est assez précise pour permettre la différenciation des terres rares au point de vue de leur comportement chimique: d'accord avec l'expérience, elle attribue par exemple la valence 3 à La et Ne, la valence 4 à Ce et la valence 5 à Pr. Elle permet enfin de prévoir que tous les éléments de numéros atomiques compris entre 92 et 106 auront sensiblement les mêmes valences qui ne pourront, en aucun cas, dépasser 6; la séparation des terres rares uranides restera donc toujours un problème délicat.

Relation entre les constantes de force de liaison, les ordres de liaison, les longueurs de liaison et les électronégativités des atomes liés; Gordy W. (J. Chem. Phys., New-York, 1946, 14, 305-320). — Pour remplacer la relation de Badger, dont la déviation moyenne, sur un grand nombre de molécules, atteint 18 %, on propose la relation suivante:

$$k = aN(x_{A}x_{B}/d_{2})^{3/4} + b$$

Dans cette équation k est la constante de force élastique de liaison, N l'ordre de la liaison, d la longueur de la liaison,  $x_A$  et  $x_B$  les électronégativités des atomes liés. Si k est en dyne/cm. 10-5 et d en A, les coefficients a et b ont les valeurs suivantes: pour toutes les molécules stables avec des covalences normales a = 1.67et b = 0.30; pour les molécules dont les 2 atomes liés ont un seul électron sur leur orbite de valence. comme pour Na<sub>2</sub>, NaK,.. a = 1,180 et b = -0,013; pour les hydrures d'éléments ayant un seul électron de valence, a = 1,180 et b = 0,040; pour les hydrures des éléments ayant de 2 à 4 électrons de valence a = 1,42 et b = 0,08. La déviation moyenne de cette relation est de 2 %. On donne les règles pour le choix des valeurs de N et de x et x. Enfin on discute quelques cas particuliers: MH+, NH4+, H3O+, CH-NH2,  $C_6H_5OH$ ,  $C_6H_5SH$ ,  $CH_3OH$ ,  $C\equiv N$ ,  $B_2H_6$ ,  $CO_2$ , COS,  $CS_2$ ,  $O_2$ , SO,  $S_2$ , PN,  $P_2$ ,  $O_2H_2$ ,  $H_4N_2$ , l'ion guanidonium et l'urée. M. BASSIÈRE.

\* Détermination de la masse moléculaire par distillation isothermique; Niederl J. B. et Kasanof D. R. (Science, New-York, 1944, 100, 228). — Croquis et description d'un appareil simple permettant d'obtenir en 2 à 3 jours la M d'une substance, sur une prise d'essai récupérable de 0,5 mg.

Sur la fonction potentielle des mouvements plans des molécules du type X<sub>2</sub>YZ, avec applications à la molécule de thiophosgène; Duchesne J. (Physica, 1941, p. 525-539). — L'étude de la diffraction des rayons électroniques par des molécules gazeuses telles que H<sub>2</sub>CO, Cl<sub>2</sub>CO, Cl<sub>2</sub>CS, etc..., a montré qu'elles sont planes et possèdent une symétrie C<sub>2</sub>v. D'après la théorie de Placzek et de Cabannes, les molécules de cette symétrie présentent six modes normaux de vibration. Les modes plans, auxquels se limite l'étude, sont repartis en deux familles symétriques et antisymétriques désignées A<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>. Les différentes fonctions potentielles proposées ne per-

mettant pas de calculer correctement les fréquences fondamentales de la molécule Cl<sub>2</sub>CS, la théorie a donc dû être étendue en introduisant une plus grande généralité compatible avec la symétrie du problème. A partir des fréquences expérimentales, on détermine les constantes de la fonction potentielle représentant les mouvements plans de la molécule et on examine dans quelle mesure cette connaissance peut contribuer à approfondir la question de la structure moléculaire. On en péduit que la formule de Cl<sub>2</sub>CS correspond aux trois formules en résonance quantique:

P. CLÉMENT.

Méthode permettant d'obtenir par un procédé électrolytique une représentation de la densité électronique à l'intérieur d'une molécule; Rodier G. (C. R., 1947, 224, 391-392). — La méthode de Nobili, reprise par Guebhardt, permet d'étudier les champs à deux dimensions. L'auteur emploie cette méthode pour tracer les cartes électroniques de diverses molécules. Il convient que chaque aiguille représente un atome ou un groupe constituant la molécule et il la porte à un potentiel égal au nombre total d'électrons de l'atome ou du groupement. La répartition de la densité électronique du naphtalène ainsi obtenue coïncide remarquablement avec celle donnée par l'analyse aux rayons X.

J. BASTICK.

Carte de densité électronique dans un cristal d'anthraquinone; SEN S. N. (Indian J. Phys., 1945, 19, 243-246). — L'anthraquinone appartient au système monoclinique et non au système orthorhombique comme on l'avait déterminé antérieurement. Projection de la densité électronique sur le plan (001) par analyse en série de Fourier à deux dimensions. De nombreux plans de la zone (02) ont été pris en considération, ce qui permet d'avoir les coordonnées des atomes avec une meilleure précision. Les facteurs de structure ont été très soigneusement calculés. On trouve une différence dans les intensités des réflexions hk0 et hk0 exprimés dans l'ancien système orthorhombique, et c'est cette impossibilité qui a mené à choisir une nouvelle structure monoclinique qui explique ces faits. P. OLMER.

- \* Étude de la méthode de chaleur de fusion appliquée à l'eau liée; Caster A. B. et Saint John J. L. (Arch. Biochem., 1944, 4, 51-58). Le principal inconvénient de la méthode de la chaleur de fusion pour le dosage de l'eau liée est la détermination du point de congélation et de la chaleur spécifique. Discussion mathématique. Son grand avantage est qu'elle est d'une application très générale.
- \* Regards sur la chimie; Copley G. N. (*Chem. Industr.*, London, 1941, **60**, 631-635). Généralité sur la stéréochimie du carbone et de l'azote.

Polarisation diélectrique de quelques combinaisons moléculaires cristallisées; Kronberger H. et Weiss J. (J. Chem. Soc., 1944, p. 464-469). — L'étude des constantes diélectriques et des polarisa-

tions moléculaires correspondantes de diverses substances et de leurs combinaisons moléculaires avec l'acide picrique et avec le trinitrobenzène, apporte une confirmation du caractère ionique de ces composés moléculaires, également en accord avec certaines de leurs propriétés physiques à l'état solide.

P. CARRÉ.

Induction électrique dans les molécules et polarité de la liaison C-H; Gent W. L. G. (Nature, 1946, 158, 27). — Calcul pour l'oxyde d'éthylène et ses homologues en utilisant deux modèles, celui de Groves-Sugden où les électrons sont symétriquement distribués sur une surface sphérique définie par le rayon de l'atome covalent, et un autre où les électrons appariés se concentrent au point de contact de deux atomes. La moyenne des résultats donne pour  $\mu$  (CH<sub>2</sub>-O) 1,93 D et pour  $\mu$  (C-H), -0,43 D, en bon accord avec les déterminations antérieures. Le signe de la polarité de la liaison C-H, C-H+ selon Smyth ou C+-H- selon Coulson, semble être du deuxième type.

Dérivés du cyclopropane. II. Les moments électriques de quelques composés alicycliques; Rogers M. T. et Roberts J. D. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 843-846). — Les moments polaires du chlorure de cyclopropyle et du 1.1-dichlorocyclopropane en solution benzénique sont environ 0,3 D en dessous de ceux des composés correspondants du cyclopropyle. Ceci est interprété comme indiquant une faible contribution de structures en résonance ionique analogue à la résonance ionique du chlorure de vinyle et du chlorobenzène. Les moments polaires des halogénures et du cyanure de cyclopentyle sont voisins de ceux des composés aliphatiques secondaires correspondants, M. BASSIÈRE.

Nouvelles recherches sur la polarité dans les hydrocarbures possédant des systèmes conjugués; Hannay N. B. et Smyth C. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 244-247). — Mesure des constantes diélectriques des vapeurs de 1,2-diméthyl, 1.3-diméthyl, et 2-éthyl-butadiène, du cyclopentadiène et du styrène. Les valeurs obtenues pour les moments polaires (respectivement 0,63; 0,65; 0,45; 0,0; 0,53.10-18) confirment les structures moléculaires établies en tenant compte de la théorie de l'hyperconjugaison et de la résonance.

M. BASSIÈRE.

Moment dipolaire et résonance dans le sulfure de vinyle et six chlorohydrocarbures non saturés; HANNAY N. B. et SMYTH C. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1005-1008). — Mesure des constantes diélectriques et calcul des moments polaires du 4-chlorobutadiène-1.2, du chlorure d'allyle, du chlorure de méthallyle, du 2-chloropropylène, du cis- et trans-1chloropropylène et du sulfure de divinyle. Les doubles liaisons éloignées de Cl dans le 4-chlorobutadiène-1.2 et le chlorure d'allyle n'introduisent pas de baisse considérable des moments, mais l'influence du groupe CH, donne au chlorure de méthallyle un moment voisin de celui du propylène. Les moments des trois chloropropylènes sont en accord avec les configurations géométriques, les moments associés à leurs groupes constituants et les effets de résonance. Le moment du

sulfure de divinyle indique un affaiblissement de la résonance, comme dans le chlorure de vinyle.

M. BASSIÈRE.

Les moments des polyméthylpolysiloxanes linéaires et cycliques; Sauer R. O. et Mead D. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1794-1797). — On donne les constantes diélectriques à  $20^{\circ}$  C et sous 60 c/s d'une série de polyméthylpolysiloxanes linéaires:  $(\text{CH}_3)_3 \text{Si}[\text{OSi.CH}_3)_2]_q \text{CH}_3$ , où q a les valeurs 1, 2, 3, 4 et 5, et pour une série de polyméthylpolysiloxanes cycliques:  $[(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}]_q$ , où q a les valeurs 4, 5, 6, et 8. On en déduit les moments dipolaires d'après l'équation d'Onsager. Les moments des composés linéaires satisfont à la relation  $\mu = 0.70 \sqrt{q}$ . Pour les composés cycliques, les moments des anneaux les plus larges semblent approcher des valeurs prévues par cette relation. Du moment (0.74 D) de l'hexaméthyl-disiloxane, on déduit l'angle de la liaison Si-O-Si (160°).

M. BASSIÈBE

Effet de la pression sur le point de Curie d'un alliage Monel; Michels A. et Strijland J. (Physica, 1941, 8, 52-57). — Mesure du coefficient de température et de pression de la résistance électrique d'un alliage Monel ayant la composition suivante: 68 % nickel, 29 % cuivre, 1,6 % fer, 1,0 % manganèse, 0,1 % silicium, 0,15 % carbone. A partir des résultats obtenus on calcule que le déplacement du point de Curie en fonction de la pression est de 0,03 degrés par 1000 atmosphères, vers les températures plus élevées.

P. CLÉMENT.

Les réfractions moléculaires des hydrocarbures acétyléniques supérieurs; Hennion G. F. et Banigan T. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1381-1382).

— On propose une nouvelle méthode pour le calcul des réfractions moléculaires des composés avec une liaison -C=C-, en recalculant les incréments suivant la position de la triple liaison dans la molécule. L'accord obtenu est bien meilleur que celui donné par l'ancienne méthode, ne tenant pas compte de la position.

M. BASIÈRES.

Susceptibilité du sulfate de cuivre et de potassium hexahydraté; (Physica, 1942, p. 633-640). — Expériences concernant les trois principales susceptibilités de SO<sub>4</sub>Cu-SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>-6 OH<sub>2</sub> pour un domaine de température compris entre 145° C et — 17° C. Ce sel suit la loi de Curie avec différentes constantes dans les différentes directions. La moyenne des trois constantes concorde très bien avec celle de la poudre. Des résultats des expériences faites sur la démagnétisation, on peut en déduire que le magnétisme est dû à un niveau très bas de l'ion Cu.

P. CLÉMENT.

Susceptibilité diamagnétique des isomères; Angus W. R. et Stott G. (Nature, 1946, 158, 705). — Les travaux entrepris sur les susceptibilités des aldéhydes et des cétones isomères montrent que celles-ci sont légèrement différentes. Par exemple, pour l'acétone, la valeur trouvée est  $0.4 \times 10^{-6}$  fois plus faible que celle trouvée pour le propanal. Autres résultats plus caractéristiques pour les phénylacétates, les benzoates, etc. Ces résultats sont en contradiction avec

les conclusions de PASCAL et PACAULT (C. R. Acad. Sc. Paris, 1946, 222, 619).

P. OLMER.

Réfractions des groupes et des liaisons dans les organosilicones liquides; Sauer R. O. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 954-962). — On mesure les indices de réfraction d'un certain nombre d'organosilicones, et calcule les réfractions des différents groupes et liaisons: Si-CH<sub>3</sub>, Si-O, Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Si-H et Si-Cl. Les résultats obtenus sont appliqués au calcul des réfractions moléculaires d'un grand nombre de silicones liquides. On indique une méthode pour déterminer la composition moyenne d'un système de polyméthylpolysiloxanes, basée sur les seules mesures des indices de réfraction et des densités.

M. BASSIÈRE.

\* Contribution à l'étude technique des spectres d'absorption des liquides en solution; MILAZZO G. (Ricerca sci., 1942, 4-5, 181-185). — Rappel des méthodes usuelles employées. Mise au point d'un obturateur tournant qui permet de raccourcir le temps d'exposition, facilitant ainsi l'étude spectrographique des substances très sensibles à la lumière.

Recherche sur le spectre d'absorption de la molécule SeO2; DUCHESNE J. et Rosen B. (Physica, 1941, p. 540-554). — D'après L. Bloch et E. et Piaw Choongshin, l'étude du spectre de SeO2 montre qu'il apparaît un premier système (A) lorsque la substance est portée à 200° C sous une épaisseur de 1 mêtre; il est constitué de bandes faibles entre 2070 A et 2200 Å. A la limite du rouge débute un deuxième système (B) qui a son maximum d'absorption vers 2700 Å. Le dispositif expérimental consiste en un spectrographe Jobin-Yvon donnant une dispersion de 15 Å/mm vers 3000 Å. La liste de bandes obtenue par Piaw-Choongshin est deux fois plus longue que celle de l'auteur, mais il faut tenir compte du fait qu'il s'agit le plus souvent d'une structure complexe à l'intérieur d'une même bande résultant des isotopes du sélénium. Les bandes du système (B) présentent 4 trains de bandes. Etude de l'influence de la température sur l'intensité des bandes. D'après les observations numériques faites sur les différentes séries et sur l'intensité des bandes, il est possible de conclure que le système ultra-violet des bandes de SeO2 est unique et peut être représenté par la formule:  $v = 33330 + 665 v' - 1.5 v'^2 - 900 v''$ . La fréquence de l'état normal de la molécule adoptée est de 900 cm<sup>-1</sup>. L'étude comparative des spectres de SeO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> montre qu'il n'y a pas une parenté étroite entre les deux molécules.

P. CLÉMENT.

Remarques sur le spectre de vibration de cétones et de composés d'addition céto-phénoliques, principalement relativement aux fréquences de vibration caractéristiques du groupement carbonyle dans ces composés; Lecomte J. Taboury F. J et Gray E. (C. R. 1947, 224, 907-908). — L'étude des perturbations apportées dans les spectres par des forces intra ou intermoléculaires apporte des renseignements intéressants sur la structure des molécules réagissantes. Dans le cas du groupement carbonyle on considérait que la fonction cétonique se caractérisait par une seule fréquence dans la région 1650-

1750 cm<sup>-1</sup> environ. Les auteurs ont constaté que sa présence se traduisait, en fait, par deux fréquences voisines. La seule hypothèse vraisemblable consiste à considérer un couplage entre deux molécules de la cétone considérée oscillant, dans un cas, en phase et, dans l'autre cas, en opposition de phase. La première vibration se montrera active en diffusion seulement et la deuxième uniquement en absorption. Dans les composés d'addition céto-phénoliques la fonction cétone présente encore un couple de fréquences déplacé vers les basses fréquences relativement à la cétone correspondante. Si on considère non plus la région caractérisant le groupe carbonyle mais la totalité des fréquences lorsqu'un groupement cétonique forme une combinaison avec un phénol le spectre moléculaire du complexe représente sensiblement la somme de ceux des constituants. Mais certaines perturbations indiquent que la déformation du groupe carbonyle a réagi sur l'ensemble de la molécule spécialement sur les doubles liaisons et les groupements méthyle surtout s'ils sont voisins du carbonyle.

J. BASTICK.

Ions cupriques complexes. I. Spectres d'absorption et équilibres dans le système des nitrites cupriques; Kossiakoff A. et Sickman D. V. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 442-444). — Les mesures effectuées dans le spectre visible et dans les proches UV et IR indiquent que la formation des ions CuNO2+, Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - se fait avec une difficulté croissante; les constantes d'instabilité de ces ions étant respectivement 0,063, 0,60 et 6, pour une force ionique de 1, et 0,055, 0,50 et 2,5 pour une force ionique de 5. Les solutions sont vertes à cause de l'absorption dans le bleu et le rouge, correspondant aux absorptions, déplacées vers le visible, des ions cuivrique et nitrite. La faible intensité d'absorption dans ces deux régions indique qu'elles correspondent à des transitions interdites, et ne sont pas dues à un transfert d'électrons.

M. BASSIÈRE.

Adsorption optique des solutions aqueuses des azotures et des vapeurs de l'acide azothydrique: BONNEMAY M. et VERDIER E. T. (J. Chim. Pgys., 1944, 41, 113-124). — Dans le but de supprimer les divergences constatées entre les résultats des méthodes photoélectrique et spectrographique dans la détermination du spectre d'absorption des azotures et de l'acide azothydrique, les auteurs ont ajouté au montage classique de la méthode photoélectrique un deuxième monochromateur de manière à éliminer la lumière réémise par les solutions. Les résultats ont ainsi un caractère absolu. Les phénomènes observés avec les solutions d'azoture et avec NaH en phase gazeuse et les modifications quantitatives d'adsorption obtenues dans ce dernier cas par addition de No. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ont été étudiés et discutés.

Y. MENAGER.

Les spectres d'absorption ultraviolette des molécules organiques. III. Interférence mécanique des groupes substituants avec des configurations en résonance; Rodebush W. H. et Feldman I. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 896-899). — La mesure du coefficient d'extinction du triphénylbenzène symétrique, dans l'ultraviolet, indique que

la molécule possède une énergie de résonance considérable. On l'explique en admettant que les anneaux benzéniques ne sont pas dans un même plan, comme le montrent les rayons X, contrastant avec ce qui a lieu pour le biphényle. On trace les courbes d'extinction ultraviolette de certains alcools vinyliques substitués, où l'encombrement est tel qu'un seul anneau aromatique peut prendre une position dans le même plan que la double liaison C=C.

Furannes. I. L'absorption ultraviolette des furaldoximes isomères; Raffauf R. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1765-1766). — L'isomérie relative à la liaison >C=N- des furaldoximes se reflète dans les différences importantes des spectres UV de ces substances. Sur cette base, on attribue des configurations aux 5-nitrofuraldoximes et à leurs acétates, et contrôle la validité de la méthode par une méthode chimique.

M. BASSIÈRE.

Les spectres d'absorption de quelques dérivés para-substitués de l'aniline. La présence de bandes x'; Kumler W. D. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1184-1192). — Etude des spectres d'absorp-

tion de 18 composés du type A--B, dans lesquels A est un radical amino ou amino alkyl-substitué et B un groupe accepteur d'électron (NO2, COH, COR, COOH, COOR). Les spectres de ces composés sont très analogues, caractérisés par deux bandes: une vers les grandes longueurs d'onde, de forte extinction, une vers les courtes longueurs d'onde, de faible extinction. Pour les composés sans groupe nitro le rapport des fréquences de ces deux bandes est une fonction linéaire de la fréquence de la bande principale. Comme ces composés satisfont les critères d'existence de la bande x', on en déduit que les deux bandes sont les bandes x et x'. Le rapport de leurs fréquences (v'/v)est moindre que 2; le rapport des coefficients d'extinction  $(\epsilon'/\epsilon)$  diminue quand  $\nu'/\nu$  croît. Les composés nitro sont anormaux, la seconde bande est trop courte et trop absorbante; on l'attribue à la combinaison de la bande x' et d'un « partiel » du groupe nitro. Certains de ces composés ont un spectre fortement modifié par le solvant, ce qui est attribué à la capacité de former une liaison hydrogène avec le solvant et à la possibilité d'une interaction des dipôles entre solvant et soluté. La basicité du groupe A est reliée à la position et l'intensité de la bande x. On montre que la réactivité chimique et l'absorption sont reliées à la résonance. Préparation de la p-éthylaminoacétophénone, de la p-diméthyl- et de la p-dié-

Spectres d'absorption. III. β-dicétones cycliques; Blout E. R., Eager V.W. et Silverman D.C. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 566-571. — On montre que les spectres d'absorption des β-dicétones disubstituées dépend de l'énolisation et de la dissociation de la forme énolique. Il y a une dissociation croissante au cours de la dilution des β-dicétones cycliques, mais pas de la dilution des β-dicétones non cycliques. Dans les 2 cas, cependant, il y a dissociation par addition d'alcali, et le spectre d'absorption est déplacé vers le rouge. L'étude porte en particulier sur plusieurs dérivés bromés de la 5.5-diméthylcyclohexanedione-

M. BASSIÈRE.

thylaminobenzènesulfonamide.

1.3. Les dérivés 2.2-dibromés de la 5.5-diméthylcyclohexanonedione subissent une réduction photochimique avec formation du composé 2-monobromé correspondant.

M. BASSIÈRE.

Sur la dispersion de l'eau et de quelques alcools dans le proche infrarouge; VINCENT-GEISSE Mme J. (C. R., 1947, 224, 818-821). — Dans le visible l'eau et les quatre premiers alcools saturés aliphatiques à chaîne droite se classent par ordre d'indice croissant de la manière suivante : alcool méthylique, eau, alcools éthylique, propylique, butylique. Mais à partir de 1,4 \( \mu \) l'ordre se modifie et l'alcool méthylique prend place entre l'eau et l'alcool éthylique. Aux environs de 1 \mu la concavité change de sens ce qui indique un début de dispersion anormale prépondérante entre 2,7 et 3 µ. Celle-ci très importante pour l'eau décroît quand on passe aux alcools et d'un alcool au suivant. La bande vers 3 \mu est due au groupe OH qui seul joue un rôle dans l'indice de l'eau alors que dans les alcools le reste de la molécule donne une dispersion normale vers 3 \( \mu \). L'auteur applique ensuite les différentes formules de dispersion aux résultats obtenus pour J. BASTICK.

Positions et intensités d'absorption, dans le proche infrarouge, de dérivés phénolés; BAROIN M<sup>me</sup> M. (C.R., 1947, 224, 821-822). — L'auteur étudie le premier harmonique vers 1,4 \mu de la vibration fondamentale du groupement OH et occasionnellement le deuxième harmonique vers 0,26 µ. Le premier harmonique se présente sous forme d'une bande relativement fine 2 v (OH), caractérisant les molécules libres et la bande 2 ν (OH)δ qui indiquerait l'existence d'associations moléculaires n'apparaît pas. La bande 2 v (OH), se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand on introduit un ou plusieurs substituants (Cl, Br, CH<sub>3</sub>) dans la molécule. L'auteur étudie aussi la variation en fonction de la température de l'intensité des bandes 2 v (OH), et 3 v (OH), correspondant aux molécules libres, ainsi que la bande vers  $1,23 \mu$  attribuée à la combinaison  $2 \nu$  (OH),  $+ \delta$  (OH), et la variation de l'aspect de la bande (OH) avec la concentration et l'influence du substituant.

J. BASTICK.

Spectre d'absorption infrarouge des polyamides; structure de leurs groupements polaires; AELION R. et LENORMANT H. (C. R., 1947, 224, 904-906). — Le spectre de polyamides dans un domaine de 5 à 8 µ comporte: 1º des bandes d'absorption s'étageant de 6,8 à 7,25 µ correspondant aux vibrations de déformation des groupements méthylés et méthylènes dont la multiciplicité est due, vraisemblablement, à la possibilité pour ces groupements d'osciller en phase ou en opposition de phase; 2º une ou plusieurs bandes au delà de 7,25 µ dont l'interprétation ne peut être donnée actuellement; 3º une ou deux fortes bandes, selon les cas, dans la région de 6 et 6,50 µ qui permettent de distinguer les différents types de polyamides. Les polyamides N substitués sont caractérisés par une seule bande vers 6,00-6,05 μ. Les polyamides normaux sont caractérisées par deux bandes l'une vers 6,00 µ et l'autre vers 6,40 µ dont les fréquences ne sont pas perturbées par l'adjonction d'une chaîne latérale au carbone lié à l'azote.

Interprétation des bandes harmoniques et des bandes de combinaison du spectre infrarouge de la molécule de tétrachloréthylène; Duchesne J. (Physica, 1941, 8, 144-148). — Interprétation de quelques bandes encore inexpliquées observées dans le spectre infra rouge pour la molécule de tétrachloréthylène. Les fréquences étudiées sont 755 et 782 cm<sup>-1</sup> observées en phase vapeur et 1111, 1333 et 1786 cm<sup>-1</sup> observées en phase liquide. L'interprétation compatible avec les règles de sélection donne des résultats que l'on peut comparer avec les valeurs obtenues, la déviation systématique que l'on trouve provenant probablement de l'effet d'anharmonicité négligé par le calcul.

Spectre Raman du fluorodibromure de phosphore. Relation de ce spectre avec ceux du tribromure, du trifluorure et de l'oxyfluoro-dibromure de phosphore; Delwaulle M. L. (C. R., 1946, 222, 1391-1392). — Le spectre de FBr<sub>2</sub>P comprend 6 fréquences fondamentales, dont 2 seulement donnent des raies polarisées. Ce spectre est assez comparable à ceux de Br<sub>3</sub>P et de F<sub>3</sub>P. Lorsqu'on passe de Br<sub>3</sub>P à FBr<sub>2</sub>P il y a dédoublement de la fréquence δ<sub>1,2</sub> en δ<sub>1</sub> polarisée et δ<sub>2</sub> dépolarisée. La fréquence σ<sub>3</sub> se suit facilement. La fréquence ν<sub>2,3</sub> de Br<sub>3</sub>P se décompose en 2 fréquences, ν<sub>2</sub> et ν<sub>3</sub>. On a des résultats analogues lorsque l'on compare les spectres de FBr<sub>2</sub>P et et de OFBr<sub>2</sub>P.

État de l'acide nitrique dans ses solutions aqueuses concentrées. Spectre Raman des bandes (-OH); Chédin J. et Fénéant M<sup>me</sup> S. (C. R., 1947, 224, 930-932). — NO<sub>2</sub>H présente une large bande intense à 3400 cm<sup>-1</sup> entourée de deux bandes plus fines très faibles 2980 et 3550 cm<sup>-1</sup>. Par addition d'eau 3400 s'affaiblit pour disparaître vers 80 % de concentration. En même temps 3550 devient intense et les bandes 2980, 2700 et 3150 cm<sup>-1</sup> se renforcent. La molécule comporte des charges électriques libres élevées (1) (a étant très supérieur à b).

Ces charges intenses orientent les molécules suivant (2) Dans l'acide pur les  $(OH)_I$  seraient gênés par le champ intense du  $(NO_2)_{II}$  et vibreraient seulement vers 3400 cm<sup>-1</sup>  $OH_2$  étant une molécule très polaire se fixerait sur le groupe  $(NO_2)_{II}$  suivant le schéma (3).

$$-N = \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2}} \qquad H+\beta$$

$$(3)$$

Les fréquences 2700, 2980 et 3150 cm<sup>-1</sup> seraient les fréquences de cet anneau. Le groupe (NO<sub>2</sub>)<sub>II</sub> est ainsi saturé et le (OH)<sub>I</sub> retrouve sa vibration libre vers 3550cm<sup>-1</sup>. Cette interprétation concorde avec la faible ionisation des acides concentrés, la forte chaleur de dilution et le fort accroissement de la viscosité qui accompagne cette dilution.

J. BASTICK.

Sur un éventuel effet Raman de basse fréquence dans le CCl<sub>4</sub> liquide; Giulotto L. (*Il Nuovo Cimento*, 1943, p. 440-444). — Examen du spectre Raman du CCl<sub>4</sub> liquide au voisinage de la raie excitatrice. Mesures d'intensité effectuées en prenant particulièrement soin d'exclure la présence des « ailes » Raman d'intensité appréciable. Les résultats montrent que l'effet Raman de basse fréquence dans les liquides est lié à l'anisotropie moléculaire et par suite attribuable aux rotations ou vibrations angulaires des molécules.

J. SACONNEY.

Forme et dimensions des molécules d'acide pectinique, déduites de mesures viscosimétriques; OWENS H. S., LOTZKAR H., SCHULTZ T. H. et MACLAY W. D. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1628-1632). — Mesure de la viscosité de différentes pectines dans des solutions 0,155 m de ClNa, dans différentes conditions de pH et de température. La viscosité intrinsèque trouvée diminue quand la température augmente, est indépendante du pH et probablement indépendante de la teneur en méthoxyle. De ces mesures on déduit le rapport longueur/diamètre: 53 à 165 (équation de Simha); supposant un diamètre de 10 Å, ceci donne une longueur de 530 à 1650 Å pour des poids moléculaires variant de 2,3.104 à 7,1.104. La pectine en solutions aqueuses apparaît avoir la forme d'un bâtonnet rigide. La pression osmotique indique un poids moléculaire moyen de 1,8 à 3,9.104. L'écart de ces valeurs et des précédentes est attribuable à l'hétérogénéité des échantillons.

M. BASSIÈRE.

Études sur les siloxanes. I. Le volume spécifique et la viscosité, en relation avec la température et la constitution; Hurd C. B. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 364-370). — Mesure des volumes spécifiques et viscosités de 11 siloxanes contenant les groupes  $(CH_3)_3SiO$ ,  $(CH_3)_2SiO_2$ ,  $CH_3SiO_3$ ,  $(C_6H_5)_2SiO_4$ On donne l'équation  $V = V_0 (1 + at + bt_2)$  pour chaque composé. Le volume spécifique V augmente avec la température, diminue quand le nombre d'atomes Si augmente, est plus grand pour les composés en chaîne droite que pour ceux contenant des anneaux aromatiques. On donne les volumes molaires MV<sub>20</sub> pour les différents composés et pour les groupes Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, [CH<sub>3</sub> + Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] et pour la contribution d'une structure aromatique. On donne les coefficients des équations  $\log \eta = Q_{\eta}/2,30RT + A$  pour les différents composés, et les rapports entre l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux  $Q_n$  et les chaleurs moléculaires de vaporisation. On donne une relation entre la viscosité  $\eta$  (et entre  $Q_{\eta}$ ) et le nombre n'd'atomes Si, ce qui permet d'extrapoler les viscosités à des siloxanes plus complexes.  $\eta$ ,  $Q_{\eta}$  et A sont presque les mêmes pour différents isomères, en chaîne droite ou ramifiée, en dépit des différences de structure. On calcule les coefficients de la formule de Batschinski  $\eta = C/(V - \omega)$  et pour la relation additive de Batschinski  $M\omega = Zn_{\epsilon}$ . Il y a quelque indice d'association dans ces liquides.

Viscosité des hydrocarbures purs; GEIST J. M. et CANNON M. R. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, p. 611-613). — Les auteurs décrivent deux types de viscomètres, discutent les causes d'erreurs et donne en trois tableaux les viscosités en fonction de la température, des octanes, de quelques hydrocarbures à 5, 6 et 7 carbones puis de quelques hydrocarbures à 8, 9 et 10 carbones.

J. SACONNEY.

Rôle du gradient de vitesse dans la détermination de la fluidité cupro-ammonique de la cellulose; Conrad C. M. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1941, 13, 526-533). — La viscosité est mesurée au consistomètre de Herschel et Bulkley, en effectuant les corrections d'énergie cinétique et de concentration. Les résultats varient avec le gradient de vitesse, fait attribué à la structure linéaire de la micelle. Les différentes équations proposées antérieurement pour corriger cet effet sont insuffisantes. Il y aurait intérêt à ramener le résultat à un gradient moyen de l'ordre de 500 sec -1. On calcule P. M. = 531,000.

MALAPRADE.

Chaleurs spécifiques du tantale à l'état normal et supraconducteur; Keesom W. H. et Desirant M. (Physica, 1941, 8, 273-288). — Les auteurs ont étudié les chaleurs spécifiques du tantale à la température de l'hélium liquide. A l'état normal, les chaleurs spécifiques du tantale peuvent se représenter par la formule:  $Cn = 464,5 (\theta/264,5)^3 + 0,00141 \theta$ . Une discussion indique que la densité des niveaux d'énergie dans la bande 5 d du tantale est beaucoup plus élevée que la densité correspondant à des électrons complètement libres; de plus, il semble exister une

interaction appréciable entre les spins électroniques A la température de 4,155° K, une variation brusque des chaleurs spécifiques est observée et s'étend jusqu'à 3.995° K; dans cet intervalle de températures, l'échantillon étudié passe à l'état supraconducteur. Les mesures indiquent que les chaleurs spécifiques à l'état supraconducteur, et pour des températures inférieures à 20,5 K, suivent la loi de Debye en T3, la température caractéristique θ<sub>D</sub> étant égale à 113° K. Pour des températures supérieures à 2º,5K, tous les points mesurés s'écartent de cette loi. Des mesures effectuées en présence de champs magnétiques indiquent que la transition de l'état supraconducteur à l'état normal se termine à des températures correspondant à la courbe-seuil relative à la résistance électrique. P. CLÉMENT.

\* Nouvelles idées à propos du parachor; GIBLING T. W. (School Sci. Rev., 1945, 26, 289-295). — Le parachor peut être considéré comme le volume moléculaire du liquide sous pression interne donnée. Propriétés d'additivité. Ecarts à cette loi, correction d'expansion et parachor réduit. Table donnant ces corrections.

Parachors de quelques composés azoxy et azo apparentés; BIGELOW H. E. et KEIRSTEAD K. F. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 252-257). — Les parachors de quelques composés azoxy préparés par les auteurs ont été déterminés et comparés aux valeurs obtenues par Sugden (J. Chem. Soc., 1922, 121, 858-866; ibid., 1924, 125, 27-31) et à celles recalculées par Mumford et Phillips (ibid., 1929, p. 2112-2133). Dans la plupart des cas, les valeurs trouvées par les différents auteurs concordent, mais plusieurs corps présentent des parachors anormaux. Îl est à remarquer que deux d'entre eux possèdent un groupe nitro en ortho, et qu'il a été constaté dans la littérature de semblables particularités chez des composés orthosubstitués. P. DEHOUVE.

#### CONSTANTES PHYSIQUES DES CORPS

Pressions de vapeur et densités du liquide et de la vapeur saturée des isomères de l'hexane; KAY W. B. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1336-1339).—Les mesures portent sur le 2.2-diméthylbutane le 2.3-diméthylbutane, le 2-méthylpentane, le 3-méthylpentane et le n-hexane. P. E.: 49°,7; 58°,03; 60°,13; 62°,95; 68°,70 C l'respectivement. Densités à 20° C: 0,6503; 0,6615; 0,6536; 0,6640; 0,6591 respectivement. On donne également les constantes critiques. On donne les équations qui représentent la variation thermique de la pression de vapeur et des densités de vapeur et du liquide entre le point critique et le P. E.

Paramètres de fusion et compressibilité de vingt et une substances jusqu'à 50.000 kg/cm²; BRIDGMAN P. W. (Proc. Amer. Acad. Arts Sciences, 1942, 74, 399-424). — On trace les courbes de fusion, jusqu'à 50.000 kg/cm², des alcools méthylique, éthylique, n- et i-propylique, n-butylique, et n-amylique; des bromures d'éthyle, n-propyle, n-butyle et d'éthylène; de l'acétate d'éthyle, de l'éther n-amylique, du chloroforme, du sulfure de carbone, du benzène, du

chlorobenzène, du chlorure de méthylène, du cyclohexane, du méthylcyclohexane, du p-xylène et de l'eau. Aucune ne laisse supposer l'existence d'un point critique de solidification, ni d'un maximum de température, ni d'une température asymptote. Dans le même domaine de pressions, les compressibilités sont toutes du même ordre de grandeur pour ces substances, qu'il y ait ou non transformation de phase.

M. BASSIÈRE.

Relations pression-volume pour seize éléments jusqu'à 100.000 kg/cm²; BRIDGMAN P. W. (Proc. Amer. Acad. Arts Sc., 1942, 74, 425-440). — Les mesures portent sur Li, Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, In, Tl, Sn, As, Sb, Bi, Se et Te. Dans l'ensemble, la compressibilité diminue très peu lorsque la pression croît.

M. BASSIÈRE.

La compressibilité de vingt et un composés halogénés et onze autres substances simples, jusqu'à 100.000 kg/cm²; BRIDGMAN P. W. (*Proc. Amer. Acad. Arts Sc.*, 1945, 76, 1-7). — Courbes de la compressibilité en fonction de la pression pour

les chlorures, bromures, iodures et nitrates de Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH<sub>4</sub> et BrO<sub>3</sub>Ag, Pb, In et S. Seuls NO<sub>3</sub>Na, ClAg et BrAg présentent des variétés polymorphiques.

M. BASSIÈRE.

La compressibilité de soixante et une substances solides jusqu'à 25.000 kg/cm², déterminée par une méthode rapide; Bridgman P. W. (Proc. Amer. Acad. Aris Sci., 1945, 76, 8-24). — Description d'une méthode rapide pour la mesure de la compressibilité aux hyper-pressions, dont la précision est de l'ordre de 2 %. Application aux éléments suivants: Tl, As, Cd, In, Pb, C; aux nitrates de Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH4; aux chlorates de Na, K, Cs; aux bromates de Na, Ag; aux iodates de Na, K, HN4; aux perchlorates de Li, Na, K, Rb, Cs, NH4; aux periodates de Na, K, Rb, NH5; à quelques composés organiques: lévulose, dextrose, destrine, amidon, menthol, naphtalène, anthracène; triphénylméthane, thymol, acide succinique, anthraquinone, benzophénone, acide o-, m- et p-amino-benzoïques; et à quelques caoutchoucs synthétiques.

Compressibilités de l'hydrogène entre 0° C et 150° C sous une pression pouvant atteindre 3.000 atmosphères; Michels A. et Goudeket M. (Physica, 1941, 8, 347-352). — Détermination des isothermes de compressibilité de l'hydrogène à des températures variant entre 0° et 150° C sous de très fortes pressions atteignant 3.000 atmosphères. Tableaux donnant les densités, et la pression de l'hydrogène pour des températures variables. Pour permettre d'interpoler dans le cas de densités arbitraires on peut utiliser le développement en série de Michels, Wonterset de Boer.

$$P(V-\alpha) = A + \beta d + \gamma d_2 + \delta d3.$$

Les coefficients A,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  étant donnés pour différentes températures.

Compressibilités du deutérium entre 0° C et 150° C sous des pressions atteignant 5.000

atmosphères; Michels A. et Goudeket M. (Physica, 1941, 8, 353-359). — Isothermes de compressibilité du deutérium. Comparaison entre les valeurs de PV pour le deutérium et pour l'hydrogène. Discussion des résultats comparés basée sur la théorie de la mécanique quantique relative à l'équation d'état.

P. CLÉMENT.

L'anhydride carbonique dans un système de gaz naturels condensés; POETTMANN F. H. et KATZ D. L. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 530-534). — Etude des constantes d'équilibre pour des systèmes CO<sub>2</sub>-hydrocarbure et CO<sub>2</sub>-gaz naturel condensé. Plus le poids moléculaire de l'hydrocarbure est faible, plus CO<sub>2</sub> s'écarte des lois idéales. Il en est de même avec le gaz naturel condensé étudié qui contient 60 % de méthane.

F. BOUQUET.

L'équilibre liquide-vapeur du système éthanol-acétone; Gordon A. R. et Hines W. G. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 254-262). — Détermination de l'équilibre liquide-vapeur du système éthanol-acétone par la mesure des pressions de vapeur à des températures de 32°, 40° et 48°. Les résultats sont en accord avec l'équation de Gibbs-Duhem, à condition de faire intervenir le principe des états correspondants. Les variations d'activité des composants avec la température sont également en accord avec les chaleurs de mélange trouvées pour le système.

P. DEHOUVE.

L'équilibre liquide-vapeur du système éthanoloxyde d'éthyle; Gordon A. R. et Hornibrook W. J. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 262-267). — Détermination de l'équilibre liquide-vapeur de ce système par la mesure des pressions de vapeur à 25°, par la même méthode que pour le système éthanol-acétone (ibid., p. 254-262). Les résultats diffèrent assez fortement de ceux observés par les autres auteurs: Recherche d'une équation mettant ces résultats en accord avec l'équation de Gibbs-Duhem.

#### PHYSIQUE CRISTALLINE

Influence de la pression sur la croissance des cristaux; Hey M. H. (Nature, 1946, 158, 584). — Quelques brèves remarques sur les pressions développées par les faces cristallines en développement.

P. OLMER.

\* La variabilité chimique d'une espèce cristalline et sa signification pour la technique; Niggli P. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Tech., 1945, 11, 65-77). — Afin de tenir compte de la variabilité dans l'état cristallin, l'auteur propose l'introduction de la notion d'espèces cristallines par analogie aux espèces biologiques. Intérêt, pour séparer les différentes espèces cristallines, d'en déterminer les rapports mutuels et de circonscrire de façon nette leur marge de variation. Cette séparation des espèces est possible, car il manque une transition continue entre elles: il y a discontinuité. Etude détaillée de la structure cristalline de nombreuses espèces. Modification de types structuraux, substitutions régulières et irrégulières. — Id. (Ibid., 1945, 11, 103-115). — Varia-

bilité de l'espèce avec conservation partielle de la structure réticulaire. Apparition de places non occupées par un atome. Structures à atomes intercalés. Variabilité d'espèces cristallines dont la caractéristique principale est la configuration à une ou deux dimensions et qui s'assemblent de différentes manières en un cristal à trois dimensions. Cristaux réels avec leurs défauts de structure en opposition avec les cristaux idéaux à réseaux atomiques parfaits. Diagrammes aux rayons X pour la détection des défauts de structure. Utilité d'une chimie cristalline non seulement du point de vue théorique mais également pratique.

\* De la cristallisation de l'antimoine amorphe; Lotmar W. (Schweiz. Chem. Ztg., 1945, 28, 189). — Cristallisation de couches minces de Sb amorphe, obtenues par évaporation dans le vide, sous l'influence de germes cristallins ou du frottement. La vitesse de cristallisation dépend de l'épaisseur de la couche. L'axe c des cristaux est approximativement perpendiculaire à la couche d'après l'examen en lumière polarisée. Phénomène de dichroïsme des cristaux formés.

Sur les anneaux doubles du phosphate de baryum; Veil Mile S. (C. R., 1947, 224, 740-741). — L'apposition de Cl<sub>2</sub>Ba sur de la gélatine imprégnée de PO<sub>4</sub>HNa<sub>2</sub> donne lieu, dans des circonstances appropriées à une succession d'anneaux doubles analogues à ceux qui ont été signalés à propos de la précipitation du chromate d'argent. Dans un seul et même précipité la phase cristalline est accompagnée d'une phase précristalline. Des études parallèles ont été faite sur le pyrophosphate et le carbonate de baryum.

J. BASTICK.

La composition et les propriétés optiques et cristallographiques de deux sels doubles d'oxalate et de chlorure de calcium; Jones F. T. et White L. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1339-1342). — Étude microscopique de la réaction de l'oxalate de calcium et de ClH. A côté du sel déjà connu C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ca.Cl<sub>2</sub>Ca.7OH<sub>2</sub>, on met en évidence le sel C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ca.Cl<sub>2</sub>Ca.2OH<sub>2</sub>. On donne les caractéristiques optiques et les diagrammes de Debye-Scherrer de ces deux sels monocliniques, qui peuvent servir à l'identification microscopique de l'oxalate de calcium.

M. BASSIÈRE,

Résistance électrique de cristaux de bismuth dans un champ magnétique; Casimir H. B. G. et Gerristen A. N. (*Physica*, 1941, p. 1107-1112). — Discussion sur les théories de Meixner et Kohler selon lesquelles la variation de résistance d'un champ magnétique n'est pas nécessairement une fonction uniforme de l'énergie du champ.

P. CLÉMENT.

La diminution de susceptibilité magnétique du bioxyde de manganèse et d'autres composés du manganèse; GREY J. T. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 605-608). — La susceptibilité magnétique de MnO<sub>2</sub> à 30° C est égale à 39,0.10-6. On mesure également les susceptibilités, à 30° C, des composés suivants: K<sub>2</sub>[MnF<sub>6</sub>], (24,0), K<sub>2</sub>[Mn(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>].20H<sub>2</sub> (8,48), K[Mn(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].20H<sub>2</sub> (25,3), K<sub>2</sub>[MnF<sub>5</sub> (OH<sub>2</sub>)] (23,4), K<sub>2</sub>[CoF<sub>6</sub>] (25,84), MnSβ (rouge) (44,98) et MnSα (vert) (61,88). Essai d'interprétation des résultats par une interaction de cathion à cathion au sein du cristal, qui distrait des électrons non apairés, et diminue le moment magnétique.

M. BASSIÈRE.

Susceptibilités magnétiques d'un cristal d'éthylsulfate de praséodyme; Van den Handel J. (Physica, 1941, p. 513-521). — Résultats d'une série de mesures faites sur les susceptibilités d'un monocristal d'éthylsulfate de praséodyme (parallèlement et perpendiculairement à l'axe). Comparaison avec les rotations magnétiuqes du plan de polarisation parallèlement à l'axe d'un cristal analogue, mesurées par Becquerel J., de Haas W. J. et Van den Handel J. et avec les valeurs des susceptibilités de ce même cristal mesurées par Fereday R. A. et Wiersma C. Les résultats concordent bien. Discussion des résultats obtenus par Merz A. concernant une étude spectrographique faite sur les mêmes cristaux.

P. CLÉMENT.

Conductivité électronique et point de transition de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); VERWEY E. J. W. et HAAYMAN P. W. (Physica, 1941, p. 979-987). — Pour les oxydes, sulfures, halogénures, etc., la conductivité est une fonction d'un excès du constituant électropositif ou électronégatif formant le réseau, de telle façon que dans le cas de la composition stechiométrique, la substance est isolante (Zn, NiO, PbS...) Pour Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, les résultats sont différents. A l'intérieur du réseau, la distribution est la suivante:

$$Fe^{+2}$$
:  $Fe^{+3} = 1:2$ .

Les variations de conductivité observées montrent que la distribution varie avec la température. A haute température (1300° K), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est capable de dissoudre très peu de OFe et davantage de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A des températures plus basses la solubilité de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> décroît rapidement. La présence de cavités dans des solutions solides contenant un excès de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est confirmé par l'analyse aux rayons X. Les mesures de conductivité montrent qu'à la température ordinaire, la résistance est la plus basse pour la forme stœchiométrique. Grâce à l'étude du point de transition, on constate qu'une augmentation du pourcentage de l'oxygène a pour effet d'abaisser la température de transition de 120° K à 100° K. Tous les phénomènes observés indiquent que le point de transition de Fe<sub>8</sub>O<sub>4</sub> est en relation avec l'ordre et le désordre de la distribution électronique. P. CLÉMENT.

Anisotropie de l'effet Raman dans les cristaux cubiques. Étude théorique; Couture Mile L. et Mathieu J. P. (C. R., 1947, 224, 902-204).

Propriétés thermodynamiques des trois formes cristallines du chlorure de méthylammonium; ASTON J. G. et ZIEMER C. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 1405-1413). — Le chlorure de méthyl-ammonium existe sous 3 formes: γ stable de 20° K à 220,04° K; β métastable de 20° K à 264,5° K; α stable au-dessus de 264°,5 K. Mesure de leurs chaleurs spécifiques et de leurs chaleurs de transition. On obtient la même entropie (33,13) de la forme α par les 2 voies: partant de la forme γ à 20°K et chauffage jusqu'à transformation en α; partant de la forme β à 20° K, passant par la forme γ puis obtenant α. On en déduit qu'il est peu probable qu'il existe une orientation désordonnée dans l'une des formes β ou γ à basse température. Mesure de la chaleur de réaction de la méthylamine aqueuse avec CIH à 0° C et des chaleurs de dissolution de la méthylamine liquide et du chlorure de méthylammonium solide dans l'eau; on calcule la chaleur de réaction (-43.601 cal/mol) entre les produits gazeux. L'énergie libre de dissociation du chlorure de méthylammonium à 0° C est de 22.950 cal.

M. BASSIÈRE.

\* La méthode des images spectrales obtenues au moyen des rayons X, dans l'analyse des minéraux; Abbolito E. (Ricerca sci., 1940, 11, 856-860).

— Images données par un cristal courbe bien choisi jouant le rôle de miroir à électrons, à une distance des points d'émission fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente et de la nature du miroir. La méthode permet l'identification des constituants minéraux, même en très faible quantité et fait connaître leur distribution dans le cristal.

Structure et propriétés thermiques des cristaux. VI. Le rôle des liaisons hydrogène dans le sel de Rochelle; UBBELOHDE A. R. et WOODWARD I. (Proc. Roy. Soc., London, 1946, 185, 448-465). — Mesure de la variation des dimensions réticulaires et des intensités des réflexions des rayons X de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>KNa.4OH<sub>2</sub> entre -90 et +40°C. Description de la méthode. Comme pour les autres cristaux renfermant des liaisons H, la dilatation thermique est plus grande dans la direction de ces liaisons; au-dessus du point de Curie supérieur cette prédominance disparaît. Entre les 2 points de Curie, la dilatation thermique montre des anomalies et est sujette à l'hystérésis. Les propriétés thermodynamiques font généralement admettre des transitions « de seconde espèce » aux deux points de Curie; les rayons X montrent en fait une transition microscopique de phase, le cristal orthorhombique simple donnant naissance à une structure mosaïque monoclinique. On généralise ceci en disant que les transitions de phase de seconde espèce résultent d'une modification de structure trop petite pour entraîner la rupture du cristal, mais qui a pour conséquence l'existence de discontinuités et d'hystérésis dans la zone de transition. Le point de Curie supérieur (+ 24,5° C) a une origine normale (orientation des moments moléculaires). L'existence du point de Curie inférieur (- 20° C) est attribué à l'extension des liaisons H, faisant passer d'un caractère non polaire à un polaire lorsque la liaison atteint une longueur de 2,593 Å. On discute cette explication pour PO4KH2, AsO4KH2, PO4NH4H2 F<sub>2</sub>HK et C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.2OH<sub>2</sub>. M. BASSIÈRE.

La nature de l'hydratation variable de sulfate de baryum précipité; Walton G. et Walden G. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1750-1753). — Les mesures aux rayons X montrent que l'hydratation variable des précipités de SO<sub>4</sub>Ba est due à l'existence d'une solution solide dans laquelle un groupe de 3 molécules d'eau remplace 1 groupe SO<sub>4</sub>Ba dans le réseau cristallin. L'élimination de l'eau de ce précipité laisse des cavités auxquelles le liquide hydrostatique n'a pas accès; il y a formation d'un réseau de « soustraction » stable.

M. BASSIÈRE.

La contamination du sulfate de baryum précipité par les cathions monovalents; WALTON G. et WALDEN G. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1742-1750). — Les mesures de rayons X montrent que Ba coprécité avec NH<sub>4</sub>+, K+, Na+, ou Li+ donne des solutions solides. Les mesures de densité indiquent que la solution solide est due à une substitution de Ba par l'ion monovalent. Le nombre des cathions monovalents présents est égal au nombre des ions sulfate en excès sur le nombre des ions Ba pour NH4+, K+ et Na+, le précipité pouvant être décrit comme une solution solide de SO<sub>4</sub>Ba et de bisulfate de NH<sub>4</sub>, K ou Na, plus de l'eau. Cette règle vaut aussi pour les faibles concentrations en Li, mais aux fortes concentrations, il y a plus d'un ion Li par ion sulfate en excès (le rapport approche de 2 comme limite supérieure); le précipité peut alors être décrit comme une solution solide de SO<sub>4</sub>Ba et de SO<sub>4</sub>HLi, plus du SO<sub>4</sub>Li<sub>2</sub> et de l'eau. Il y a normalement une molécule d'eau associée au SO<sub>4</sub>Li<sub>2</sub> présent dans la solution solide; cette eau n'est pas éliminée par un chauffage à 110° C dans le vide. Il n'y a pas formation de surstructures; la substitution ionique se fait au hasard.

M. BASSIÈRE.

Étude aux rayons X de phosphates minéraux; MAC CONNELL D. (Amer. J. Science, 1942, 240, 649-657). - La pseudowavellite et la dussertite se classent respectivement dans les groupes de l'alunite et de la jarosite. Une nouvelle analyse montre, que la dussertite est un arséniate de fer et de baryum (et non de calcium). Le groupe de l'alunite comprend des sulfates, des sulfates-phosphates et des phosphates contenant de l'aluminium; les minéraux analogues contenant du fer forment le groupe des garosites. Le sarcopside n'est pas relié directement au triplite bien qu'ils puissent être isodimorphes à cause de leurs analogies chimiques. Certains minéraux paraissent amorphes aux rayons X, ainsi kehocite, évansite, richellite, borickite et diadochite. Quelques minéraux dits amorphes donnent de bons spectres de diffraction. C. BÉCUE.

- \* Une étude quantitative de la réflexion des rayons X par les chlorures de sodium et de potassium; Wasastjerna J. A. (K. Svenska Vet.-Akad. Handl., 1944, 21, 3-21). Dispositif expérimental du spectromètre à chambre d'ionisation. Résultats expérimentaux sur des plaquettes de ClNa et ClK en poudre, avec le rayonnement  $\text{CuK}_{\alpha}$ . Valeurs du facteur de structure et du décrément en fonction de  $\lambda$ . Comparaison avec les valeurs de James et Brindley, ainsi qu'avec celles de James et de miss Firth. Courbes du facteur de structure pour les atomes vibrants. Agitation thermique. Déduction des facteurs de structure atomique pour Na+, K+ et Cl-, comparaison entre la théorie et l'expérience. Divergences observées.
- \* Sur l'alumine obtenue par action catalytique du mercure sur l'aluminium; Montoro V. et de Angelis M. (Ricerca Sci., 1942, 13, 186-191). Etude aux rayons X de l'alumine obtenue par action catalytique du Hg sur Al. C'est de l'alumine hydratée très fine et douce. L'étude en fonction de la température indique la perte de 4,23 molécules d'eau interne par molécule d'alumine. L'élévation progressive de la température conduit par des degrés de déshydratation variés à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anhydre. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y cubique vers 900°, d 3,65, volume moléculaire 28,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a cubique vers 1.200°, d 3,99, volume moléculaire 25,6.
- \* Étude aux rayons  $\beta$  des oxydes de molybotène et de tungstène; Hægg G. et Magnell A. (Ark. Kemi. Min. Geol. A, 1945, 19, 1-14). Etude des systèmes Mo-O et W-O par diagrammes de poudre. Structure et constitution des phases. Pour le premier, on trouve une phase  $\alpha$  (MoO<sub>3</sub>), puis les phases  $\beta$  et  $\beta'$  de composition voisine de MoO<sub>2,90</sub> stable à différentes températures puis une phase  $\gamma$  (Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>) stable jusqu'à 700° et  $\delta$  (MoO<sub>2</sub>) monoclinique. Une nouvelle phase  $\varepsilon$  apparaît à 850° par chauffage de  $\beta$  et de  $\gamma$ . Le système W-O présente les mêmes caractéristiques.
- \* Études aux rayons X sur le sesquioxyde de plomb Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Byström A. (Ark. Kemi Miner. Geol

A, 1945, **18**, nº 23, 1-8). — La maille est monoclinique a=7,050, b=5,616, c=3,865 Å,  $\beta=80^{\circ},1$ . Les groupes de symétrie possibles sont  $C_{2n}^2$  et  $C_2^2$ . Position des atomes dans la maille. Particularités de la structure. Certains Pb seraient tétravalents, et d'autres bivalents. Relation avec les systèmes Sn-O, Pb-Sn-O, Pb-Ti-O, Pb-Zr-O.

- \* La structure de la wébérite, AlFNa<sub>2</sub>Mg<sub>7</sub>; Byström A. (Ark. Kemi Miner. Geol. B, 1945, **18**, n° 10, 1-7).

   Différents groupes de symétrie possibles. Analogie avec la structure du pyrochlore ce qui conduit à prendre le groupe C<sup>20</sup><sub>2v</sub> = Imm. Distance interioniques, coordinance des différents ions. Présence de ce type de structure dans d'autres composés tels que Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Cd<sub>2</sub> et en général dans les antimoniates de Ca, Cd et Sn.
- \* Analyse aux rayons X de Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Ca<sub>2</sub> et des composés de composition analogue; Byström A. (Ark. Kemi Miner. Geol. A, 1945, 18, n° 21, 1-8). Parmi les antimoniates, niobates et tantalates de Ca, Sr et Cd, certains, à symétrie orthorhombique appartiennent au groupe de la weberite, d'autres, à symétrie cubique correspondent aux pyrochlores. Examen des clichés de poudres donnés par ces deux types de phases, structure des deux types. Relations entre les structures du type weberite et du type pyrochlore. Ce dernier a un réseau à trois dimensions d'octaèdres (B<sub>2</sub>X<sub>6</sub>) à la limite, liés par leurs sommets, alors que le premier est caractérisé par un réseau à deux dimensions d'octaèdres (B<sub>2</sub>X<sub>2</sub>) à la limite liés par leurs sommets.
- \* Étude aux rayons X de la structure cristalline de la gümbelite; Aruja E. (Miner. Mag., 1944, 27, 11-15). — Obtention de clichés de fibres de la gümbelite, notation des taches obtenues. Composition chimique. Propriétés physiques. La gümbelite se rapproche de la muscovite, plus particulièrement de l'hydromuscovite avec une maille monoclinique,  $a = 5,21, b = 9,02, c = 20,12 Å, \beta = 96^{\circ},0^{\circ}$  $\sigma_x = 2,70$ . L'étude aux rayons X montre une orientation préférentielle dans la direction [110]. Des échantillons provenant de localités différentes auraient une symétrie triclinique.
- \* Pyrites magnétiques monocliniques; Bystrom A. (Ark. Kemi Miner. Geol., 1945, 19 B, 1-8).

   Les différentes pyrites peuvent être divisées en trois groupes, les unes hexagonales, courantes, d'autres très nombreuses, monocliniques, et enfin celles qui comprennent à la fois une phase hexagonale et une phase monoclinique. Examen de ces différents groupes, arête de la maille et principales réflexions de rayons X. La phase monoclinique représenterait la phase β des pyrites, transformées par la chaleur. Ceci est en accord avec les mesures de l'axe c de la maille.

La structure des hydrures de bore. VII. Le borohydrure de glucinium B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Gl; SILBIGER G. et BAUER S. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 312-315). — Le diffraction électronique de la vapeur de Gl(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> conduit à une molécule de configuration analogue à celle du borohydrure d'aluminium. Trois atomes (H') forment une couronne autour de chacun des atomes de bore de la chaîne linéaire H"-B-Gl-B-H".

Distances: B-Gl = 1,66; B-H" = 1,15; B-H' = 1,19 Å; angle angle GlBH' = 85°. Cette structure élimine celle, jusqu'ici admise, faisant intervenir des ponts protoniques.

M. BASSIÈRE.

- \* La structure cristalline de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>; Nowotny H. et Schubert K. (*Naturwissenschaften*, 1944, **32**, 76). Etude du Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> aux rayons X. Ce corps est monoclinique et ne subit pas de transformation polymorphe accompagnant l'élévation de température.
- \* La structure de la quensélite, PbMnO<sub>2</sub>OH; Byström A. (Ark.~Kemi.~Min.~Geol.~A., 1945, 19, 1-9). Symétrie monoclinique, a=9,118,~b=5,676,~c=5,604 Å,  $\beta=87^{\circ},0,~Z=4,~groupe$  de symétrie  $C_{12},~P_2$ . Tableau donnant les intensités et les rotations des taches observées, Coordonnées des atomes. La structure est caractérisée par la superposition d'une série de feuillets, Mn-O-Pb-OH-Pb-O-Mn. Les ions Mn sont entourés de 6 O, et la distance Mn-O vaut 2,05 Å.
- \* Stéréochimie des silicates; Niggli P. (Vjschr. naturf. Ges. Zürich, 1943, 88, 3-22). Après avoir fait l'historique de la question, l'auteur passe en revue d'abord les motifs cristallins fondamentaux (tétraèdre et octaèdre) et différentes structures dérivées de ces motifs. Il donne les mesures des distances entre atomes et les formules des différents anions et réseaux.

La structure moléculaire du chlorure de triméthyl-silicium; Livingston R. L. et Brockway L. O. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 719-721). — Étude de la structure de Si(CH)Cl par diffraction électronique en phase vapeur. Les distances interatomiques sont: Si-Cl: 2,09 et Si-C: 1,89 Å, angle C-Si-C: 113°.

M. BASSIÈRE.

Étude de la réflexion des rayons X sur les plans de clivage du mica muscovite; Mériel P. (Dipl. Et. sup. phys., Paris, 1945). — Etude photographique au cristal tournant. Séries de Fourier et de Patterson. Interprétation de la série de Patterson au moyen d'une distribution en densité des atomes suivant la loi de Gauss.

Étude cristallographique des sulfonates organiques. II. Les hémihydrates de quelques l-alkane-sulfonates de sodium; Jensen L. H. et Lingafelter E. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1729-1730). — Préparation de cristaux uniques des l-dodécane-, l-tétradécane-, l-hexadécane- et l-octadécane-sulfonates de Na, par évaporation d'une solution dans  $\mathrm{CCl_4H_2O}$  à  $30\text{-}50^\circ$  C. Toutes ces substances ont la même structure: maille monoclinique  $\mathrm{C_{2h}^5}$  contenant 4 molécules  $2\mathrm{RSO_3Na.OH_2}$ ; paramètres: a=6,86; 6,86; 6,86; 6,86; b=15,40; 15,36; 15,35; 15,36; c=29,40; 32,74; 36,30; 39,73;  $\beta=96^\circ,30'$ ;  $90^\circ,26'$ ;  $94^\circ,23'$ ;  $91^\circ,36'$  respectivement. M. BASSIÈRE.

\* Symétrie moléculaire et activité optique; ENGELHARDT W. (Chemie, 1944, 57, 133-134). — L'existence de l'activité optique des gaz et des liquides démontre que la symétrie de leur molécule est incomplète. La plupart des liquides et des gaz actifs appartiennent soit au système cyclique (1 axe de symétrie d'ordre n), soit au système diédrique (1 axe d'ordre n, n axes binaires). Moyen de déterminer la symétrie d'un composé d'après sa formule.

\* Cristaux de savon; Buerger M. J. (Amer. miner., 1945, 30, 551-571). — Etudes optiques et aux rayons X de certains cristaux de savon, notamment de la forme a des stéarate et palmitate de sodium et des formes \( \beta\) des stéarate et palmitate acides de sodium. Les clichés de rayons X ont été obtenus par la nouvelle méthode de précession permettant de photographier le réseau polaire, particulièrement commode pour les cristaux à grande maille. Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques, les dimensions de la maille s'échelonnant entre 50 et 100 Å, ainsi que des propriétés optiques, physiques, etc. Nombreuses photographies de diagrammes obtenus.

Structure cristalline du p-toluènesulfonate de zinc; Hargreaves A. (Nature, 1946, 158, 620-621). — La structure de  $(CH_8-C_6H_4-SO_3)_2Zn$ ,  $6OH_2$  est déterminée par les rayons X, au moyen de la méthode de Fourier et en tenant compte des relations d'isomorphisme avec le p-toluène sulfonate de magnésium. La maille est monoclinique, avec a=25,3, b=6,29, c=6,98 Å,  $\beta=88^{\circ},5$ , groupe de symétrie  $C_{2h}=P2_1/n$ , Z=2. Projection de la densité électronique le long de l'axe [010]. Schéma de la structure, ses caractéristiques principales.

Dégradation des hauts polymères; Lacau  $M^{11\circ}$  J. (C.~R., 1947, 224, 917-919). — L'auteur étudie la dégradation du copolymère butadiène (75 %)-styrolène (25 %) en présence d'air. On suit la dégradation par la variation de viscosité qui est reliée à la masse moléculaire par la formule.  $[\eta] = 5.10^{-5}~M^{2/3}$ . La courbe de variation de M en fonction du temps, d'où l'on déduit la courbe des vitesses de la réaction, montre que le phénomène a l'allure d'une réaction en chaîne. En appliquant la formule classique

$$K = \frac{1}{\tau} \text{ Log } \frac{M_o - M_n}{M_n - M_\infty}$$

(6, temps en prenant pour origine l'abscisse du maximum de vitesse) on trouve, pour K des valeurs constantes indépendantes de la concentration du polymère (entre 1 et 10 g par litre) et de la masse moléculaire initiale. Le poids moléculaire du produit dégradé est indépendant de la concentration et de la masse moléculaire initiale. La chaleur d'activation de la réaction de rupture est de 18,9 Kcal.

J. BASTICK.

Migration thermique des macromolécules; HARTLEY G. S. et Toms B. A. (Nature, 1946, 158, 451). — Expériences réalisées avec des solutions de polymères. En maintenant une solution froide de de méthacrylate de polyméthyle au contact d'une surface chaude, et en analysant au bout d'un certain temps la « gelée » qui s'y est déposée, on trouve qu'elle correspond à une augmentation très importante de la concentration du soluté. Le terme migration thermique est ici préféré à diffusion thermique par analogie

avec la migration des ions polymères dans un champ électrique.

P. OLMER.

\* Contribution à la connaissance de la structure de la cellulose; Wälchli O. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Tech., 1945, 11, 129-138). — Emploi comme pigment de rouge Congo dans la cellulose et recherches sur l'orientation des molécules en forme de rubans, par rapport à l'axe des fibres. Recherches optiques sur le rouge Congo. Diagrammes par rayons X.

Coordination moléculaire dans la cellulose. I. Cellulose native; Peirce F. T. (Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 545-560). — Les approximations successives de la structure de la cellulose de Polanyi à Meyer et Misch, ne sont pas complètement satisfaisantes. Elles admettent une coordination moléculaire essentiellement orthorombique dans une maille monoclinique. Le groupe  $P2_1$  est incompatible avec la coordination moléculaire, et même avec certaines diffractions de rayons X. Le groupe est en réalité PI et approximativement P212121. L'ensemble des diffractions de rayons X s'explique en admettant une distorsion des molécules de cellulose par laquelle les groupes alcools primaires d'un côté de l'un des deux ensembles de chaînes moléculaires font une rotation, de façon à former chélation avec deux atomes O de la même chaîne. Ce modèle est basé sur un anneau pyranose avec ses 5 C presque dans un même plan, comme celui proposé par Cox et ses collaborateurs pour les sucres. On donne la description complète de la molécule, et sa position dans le réseau; l'accord obtenu pour les intensités des taches de diffraction de rayons X observées est meilleur que celui qui est obtenu avec le modèle de Meyer et Misch. Ainsi placée dans le réseau, la molécule présente son groupe alcool primaire proche des deux groupes alcools secondaires de la chaîne moléculaire voisine, leur distance étant celle caractéristique de la formation d'une liaison hydroxyle. — II. Cellulose régénérée; ID. (Ibid., 1946, 42, 560-571). - Dans la cellulose mercerisée ou régénérée, l'orientation des plans des anneaux glucose diffère de celle observée dans la cellulose naturelle; ils sont tournés vers le plan réticulaire contenant les chaînes de sens opposé. Le groupe est ici P2, ou encore B 22,2 distordu, par analogie avec la cellulose naturelle. Il y a une série de liaisons hydroxyles entre les chaînes de sens opposés, mais l'énergie de coordination est plus faible que pour la cellulose naturelle (existence d'un dimorphisme). La conversion d'une cellulose en une autre, et les propriétés des fibres naturelles s'expliquent facilement dans ce modèle : les diverses liaisons transversales, la distorsion de la maille orthorhombique laissent assez de liberté pour l'adaptation aux tissus d'un organisme vivant, sans nuire à la stabilité chimique. On envisage avec quelque scepticisme une distribution ordre-désordre dans les fibres des tissus. On discute enfin les orientations moléculaires des parois des cellules géantes de Valonia; on les attribue à une synthèse in situ de la cellulose.

M. BASSIÈRE.

Les phases liquide isotrope et liquide anisotrope dans le système oléate d'hexanolamineeau; Gonick E. et Macbain J. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 683-685). — Bien que l'oléate d'hexanolamineeau;

nolamine donne des phases liquides isotropes aussi bien en solution diluée qu'en solution concentrée, il y a dans le diagramme des phases 2 domaines d'existence de cristaux liquides, stables jusqu'à 156° et 183° C. Mesure des indices de réfraction et des conductances d'un certain nombre de solutions du système. Le passage de l'organisation solution isotrope à la phase anisotrope n'entraîne qu'une faible baisse de la conductibilité électrique; on en conclut que les particules colloïdales sont des micelles, existant dans les

deux phases, mais que dans les solutions anisotropes ces micelles sont orientées parallèlement dans un volume important, de sorte que les gegenions sont contraints de se mouvoir dans le milieu aqueux entre les couches de micelles. A la température ambiante les solutions d'oléate d'hexanolamine forment gelée à 12 % savon et se liquéfient réversiblement par addition ou élimination d'eau, la phase restant cependant homogène isotrope.

M. BASSIÈRE.

# CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

La décomposition thermique du tétrahydrofuranne; Klute C. H. et Walters W. D. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 506-511). — Etude de la décomposition homogène du tétrahydrofuranne entre 5290 et 5690 C, entre 30 et 300 mm Hg de pression. L'acétaldéhyde et la formaldéhyde sont identifiés comme produits intermédiaires. La décomposition conduit à  $C_2H_4$ , CO, CH<sub>4</sub> et un petit pourcentage de composés saturés plus élevés, de  $C_2H_6$  et de  $H_2$ . Les mesures de pression indiquent une faible période d'induction, et une réaction d'ordre 1,5. Constante de vitesse  $k=1,15.10^{12}.6^{-53.000/RT}$ . La vitesse de décomposition n'est pas sensiblement modifiée par l'addition de NO ou de propylène.

La cinétique de la décomposition du peroxyde de benzoyle dans les solvants; Nozaki K. et Bar-TLETT P. D. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1686-1692). — La décomposition du peroxyde de benzoyle dans une trentaine de solvants résulte d'une décomposition monomoléculaire spontanée accompagnée d'une décomposition en chaîne induite par les radicaux libres. La cinétique est celle de réactions d'ordres 1 et 3/2 dans certains cas: d'ordres 1 et 2 dans d'autres cas. Les équations cinétiques sont données pour la décomposition à 79.8°C dans onze solvants. La décomposition en chaîne peut être retardée par certains inhibiteurs (y compris l'oxygène) et accélérée par différents radicaux libres; elle est plus importante dans la plupart des solvants aliphatiques que dans les solvants aromatiques; elle est relativement plus grande à basse qu'à haute température. C'est à cette décomposition en chaîne qu'on doit attribuer la majeure partie de la variation de vitesse lorsqu'on passe d'un M. BASSIÈRE. solvant à un autre.

La polymérisation thermique du méthacrylate de méthyle; Walling C. et Briggs E. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1141-1145). — Par une purification soignée et élimination de toute trace de O2, la polymérisation du méthacrylate de méthyle est rendue très reproductible entre 100 et 150° C, en l'absence de catalyseur. C'est une réaction à pure initiation thermique, avec une chaleur d'activation de 16 k/cal. En supposant un mécanisme bimoléculaire d'initiation, de croissance et de terminaison des chaînes, l'énergie d'activation de la réaction thermique initiale est calculée de 22 k/cal; le facteur de fréquence est inférieur à 1. La longueur moyenne des chaînes cinétiques est approximativement de 3.106, mais les molécules polymères sont beaucoup plus courtes, du fait du transfert de chaînes. La constante de transfert

est approximativement de 0,01 pour le radical méthacrylate en présence d'hydroquinone.

M. BASSIÈRE.

Polymérisation du méthacrylate de méthyle; Dewar M. J. S. et Bamford C. C. H. (Nature, 1946, 158, 380-381). — Estimation des constantes de la réaction en chaîne d'après les changements de viscosité au cours de l'irradiation par des λ de 3000 à 4000 Å. La vie moyenne du polymère en état de croissance serait d'environ 3 secondes. Les vitesses de propagation, de transfert et de terminaison de chaînes seraient respectivement de 150, 0,03 et 1,3 × 107 moles/litres/secondes à 25°. Comparaison avec les valeurs obtenues pour le styrolène. Caractérisques de la photopolymérisation du méthacrylate liquide et du méthacrylate vapeur; interprétations.

P. OLMER.

La cinétique de la polymérisation thermique du styrène; Walling C., Briggs E. R. et Mayo F. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1145-1149). — Mesure de la vitesse de polymérisation thermique du styrène à 127°,3 C, et de la pression partielle de la vapeur du monomère dans le système entre 0 et 95 % de réaction. La vitesse est exactement proportionnelle au carré de l'activité du styrène. Ce résultat est discuté en fonction de l'équation des vitesses de Bronsted, et les résultats revisés indiquent que la forme de la courbe de vitesse n'est point due aux terminaisons de chaînes, la réaction étant contrôlée par la diffusion.

M. BASSIÈRE.

Une vitesse de réaction ayant un coefficient de température largement négatif; HILDEBRAND J. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 915-196). — La formation de ClI à partir de Cl<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> dans CCl<sub>4</sub> est influencée par des traces d'eau. Monomoléculaire en milieu anhydre, elle devient bimoléculaire en milieu humide. Cette réaction en présence d'eau est beaucoup plus rapide à 20° qu'à 25° C; elle est instantanée à basse température. On explique ceci par l'intervention d'un hydrate.

M. BASSIÈRE.

La cinétique des réactions en milieu acide: corrélation entre la fonction acide et les constantes de réactions; Deane C. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 329-332). — La décomposition de l'acide o-benzoylbenzoïque et de plusieurs autres acides organiques en milieu concentré en  $SO_3$  suggère la relation log  $K = H_0$  + Cte entre la constante des vitesses et l'acidité et donne un nouveau moyen de mesurer l'aci-

dité de l'oléum jusqu'à 28 % de SO<sub>3</sub> par l'étude cinétique de la décomposition de l'acide o-benzoylbenzoïque.

L. SAVIDAN.

La cinétique de la réaction de l'ion hydroxyle avec les di-p-toluènes ulfonates de butylène glycol-2.3 méso et racémique; Foster F. C. et HAMMETT L. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1736-1741). — Synthèse et identification des di-p-toluènesulfonates de butylèneglycol-2.3 méso et racémique. Mesure de la vitesse de déplacement de l'ion OH (par NaOH en présence de ClO<sub>4</sub>Na) dans un mélange eau-dioxane. Les vitesses spécifiques des deux réactions varient avec la concentration initiale en ions OH. La comparaison des résultats avec ceux obtenus dans le cas du p-toluènesulfonate d'éthyle montre que la substitution du groupe -CHOTs-CH3 par H sur le carbone en a entraîne une diminution considérable à la fois de la vitesse du déplacement nucléophyle et de la réaction solvolytique. Dans le cas de la réaction de déplacement, cette variation est dans le même sens que l'effet d'une substitution alkyle en a et en accord avec la différence des réactivités des toluènesulfonates « primaires » et « secondaires » dans la série des sucres. Dans le cas de la réaction solvolytique, cette variation est dans le sens opposé de l'effet d'une substitution alkyle en a. Ceci montre le danger qu'il y a à généraliser à des réactions différentes les conclusions relatives à l'influence des substitutions. M. BASSIÈRE.

Le mécanisme de l'hydrolyse du chlore; Morris J. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1692-1694). — Les mesures de Shilov et Solodushenkov sur la vitesse d'hydrolyse de Cl<sub>2</sub> sont expliquées au mieux par la réaction Cl<sub>2</sub> + OH = HOCl + Cl -. La constante de vitesse de cette réaction est d'environ 5.10<sup>14</sup>, indiquant que la réaction a lieu à presque chaque collision. On donne les quantités thermodynamiques associées à cette réaction.

M. BASSIÈRE.

Hydrolyse du chloral par l'eau lourde; LAUDER I. et WRIGHT S. E. (Nature, 1946, 158, 381). — On effectue la réaction en présence de soude, puis on élimine le chloroforme et l'eau formée et décompose par la chaleur le formate de sodium restant. Ceci donne de l'oxalate de sodium et de l'hydrogène que l'on convertit en eau. Étude de la densité de cette eau par micro-pycnomètre. Interprétation des résultats. On en déduit le mécanisme de l'hydrolyse du chloral, consistant en une atropie par l'ion OH -(ou OD -) sur le C du groupe aldéhydique, suivie par une fission de la liaison C-C et formation du radical CCI<sub>3</sub> -.

La nitration; Chedin J. (Chimie Industrie, 1946, 56, 7-13). — Exposé de certains résultats et hypothèses récentes concernant le phénomène de nitration. L'élément nitrant dans un grand nombre de cas serait l'ion NO<sub>2</sub>\*. La formation de cet ion dépend des mélanges dans lesquels l'acide nitrique se trouve engagé. L'auteur indique certains résultats obtenus en Angleterre sur la question du mécanisme de la nitration et examine la réaction de nitration de la

P. OLMER.

Cinétique de la nitration aromatique: l'ion

cellulose.

nitronium; Hughes E. D., Ingold C. K. et Reed R. I. (Nature, 1946, 158, 448-449). — Suivant les composés aromatiques étudiés et les solvants choisis, on obtient des réactions d'ordre différent. En prenant des composés très peu réactifs, p-dichlorobenzène ou benzoate d'éthyle, en solution dans le nitrométhane ou l'acide acétique, les auteurs ont mis en évidence une réaction du premier ordre. Explication de ces changements d'ordre et schémas des mécanismes suivant lesquels la nitration se produit, ceux-ci mettant toujours en évidence la formation du radical NO+2 dont l'existence semble ainsi bien confirmée.

P. OLMER.

\* Théorie cinétique des réactions dans le gazogène; PRETTRE M. (Mém. Soc. Ing. civ., 1945, 98, 1-15). — Travail montrant la nécessité comme la possibilité d'établir une théorie qui soit en meilleur accord avec les faits que celle de Le Chatelier. Il est indispensable, bien que probablement insuffisant, de tenir compte des vitesses des réactions de combustion et de réduction qui se produisent dans le gazogène, pour tenter de définir la distribution de température et les variations de composition du flux gazeux dasn l'appareil.

La cinétique de la réaction entre le cuivre et l'ammoniaque aqueuse; LANE R. W. et MACDONALD H. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1699-1703). — La réaction globale du cuivre sur l'ammoniaque saturée de O2 est bien représentée par une réaction d'ordre zéro, et est largement contrôlée par la diffusion. La réaction apparaît de premier ordre par rapport à l'ammoniaque. Equations reliant les constantes de vitesse et la concentration initiale en HONH4. Les variations de la surface effective de l'échantillon métallique n'influent pas sur la vitesse de réaction par unité de surface. Pour une solution 0,3440 m  $HONH_4$  les énergies d'activation sont  $k_1 = 7100$ ,  $k_2 = 1670$  cal; la correction pour l'effet de viscosité porte ces valeurs à 12850 et 7050. Etude de l'influence de l'agitation; relation entre la vitesse linéaire de l'échantillon de métal et la vitesse de réaction. La réaction est retardée par un accroissement de viscosité. La réaction globale est composée de deux réactions d'ordre zéro, la réaction initiale étant contrôlée en partie chimiquement et en partie par la diffusion, la réaction postérieure étant uniquement contrôlée par la diffusion Les considérations thermodynamiques et l'influence de la force ionique (addition d'ions Cl) indiquent que le stade contrôlant la vitesse de la réaction initiale est  $2OH - + Cu^{\circ} = X^{\circ}$ . M. BASSIÈRE.

\* Réactions directes entre solides; Feigl F., Miranda L. I. et Suter H. A. (*J. Chem. Educ.*, 1944, 21, 18-24, 32). — Examen de 14 réactions différentes. Classification de ces réactions.

Cinétique de la réaction iodure-vanadium pentavalent; corrélation avec la catalyse induite de la réaction iodure-oxygène; Ramsey J. B., Colichman E. L. et Pack L. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1695-1698). — Mesure de la vitesse de la réaction entre I- et V(OH) en solution acide, sur une large échelle des concentrations en acide et en iodure. On propose un mécanisme de réaction faisant

intervenir le transfert de l'hydroxyle positif de l'ion  $V(OH)_3(H_2O)^{++}$ , provenant de l'action de  $H_3O^+$  sur  $V(OH)_4^+$ , à l'ion I-avec formation initiale de l'ion  $V(OH)(H_2O)_3^{++}$ . On suggère une interprétation de la catalyse induite de la réaction entre I- et  $O_2$  qui suppose la formation rapide et la réduction d'un ion peroxymonohydroxyvanadylique.

M. BASSIÈRE.

Vitesse de réaction aux limites de phases et sa relation avec la fréquence de vibration du réseau; Jagitsch R. (Nature, 1946, 158, 583). — Etude des systèmes  $OMg\text{-}SO_4Ag_2$ ,  $OMg\text{-}PO_4Ag_3$ ,  $OMg\text{-}P_2O_7Mg_2$ ,  $OMg\text{-}SiO_8Mg$ . La vitesse de réaction est indépendante de l'épaisseur de la couche des produits de réaction et varie avec la température suivant la loi exponentielle  $dm/dt = C \exp(-q/RT)$ . Les énormes différences constatées pour les vitesses de réaction des différents systèmes dépendent de l'énergie d'activation q et non de C qui est à peu de choses près la même pour les 4 systèmes. La vitesse de réaction linéaire est proportionnelle au produit de la fréquence des atomes et des distances réticulaires de OMg.

La fission des glycols par les radicaux oxhydriles; Waters W. A. (Nature, 1946, 158, 380). — La fission des α-glycols en aldéhyde ou en cétones par le tétra-acétate de plomb serait due à la déshydrogénation par les radicaux libres acétate. Schéma de réaction. Si cette hypothèse est exacte, les radicaux libres OH, présents dans le réactif de Feuton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + sel ferreux) doivent agir de la même manière. Conditions dans lesquelles ces radicaux OH peuvent agir. Essai sur l'éthylène glycol donnant du formaldéhyde à côté du glyoxal, et sur le butène-2.3 glycol donnant de l'acétaldéhyde et du diacétone. Les deux groupes C-H et C-O-H peuvent être déshydrogénés directement par O-H.

Influence du milieu extérieur sur la réactivité des hauts polymères; Burnett G. M. et Melville H. W. (Nature, 1946, 158, 553). — On note un accroissement de la vitesse de polymérisation des composés vinyliques au cours de la réaction. L'explication la plus probable de ce phénomène serait une diminution progressive de la vitesse de terminaison des chaînes par suite de l'augmentation de viscosité de la solution. Des expériences réalisées avec divers types de solvants permettant de déterminer, pour une vitesse constante d'initiation des chaînes, les coefficients  $k_p$  et  $k_l$  de croissance et de terminaison des chaînes, vérifient cette assertion.

Processus d'initiation des chaînes dans la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène, entre les seconde et troisième limites d'explosion; Ashmore P. G. et Dainton F. S. (Nature, 1946, 158, 416). — Valeurs précédemment trouvées par différents auteurs pour l'énergie d'activation de la naissance des chaînes et mécanismes proposés. Expériences réalisées dans une zone de température  $555^{\circ}$ - $575^{\circ}$  C et pour des pressions partielles d' $H_2$  et d' $H_2$  et d' $H_2$  bien déterminées. La pente de la courbe ( $H_2$  et d' $H_3$  bien déterminées d'activation de la naissance des chaînes. Les valeurs trouvées

infirment la réaction d'initiation proposée par Lewis et von Elbe. Schéma proposé. P. OLMER.

L'inflammation des mélanges grisouteux; Audibert E. (Ann. Mines, 1946, 135, 3-19). — Une série d'expériences sur l'inflammation des mélanges grisouteux montre que ce phénomène est lié non pas à la valeur des facteurs de vitesse des réactions homogènes normales, mais au développement d'un phénomène localisé à la surface du solide, aux dépens duquel le mélange est chauffé. C'est ce phénomène d'amorçage qui est la véritable et seule cause de l'inflammation et l'intervention de la température ne serait qu'indirecte: elle n'agirait qu'autant qu'elle exerce une action sur ce phénomène d'amorçage. en ce qui concerne le domaine d'inflammabilité, l'aptitude à l'inflammation est subordonnée à la même condition que l'aptitude à propager la combustion.

Sur la déflagration des mélanges d'acétylène et d'oxygène; GUENOCHE H. et LAFFITTE P. (C. R., 1946, **222**, 1394-1396). — Les expériences ont porté sur des mélanges à 80 % d'acétylène contenus dans des tubes en verre de 100 à 120 cm de long et de diamètres intérieurs variant de 10 à 26 mm. On obtient un mouvement assez régulier de la flamme. Les mesures étaient faites par la méthode d'enregistrement chronophotographique sur cylindres tournants. La longueur suivant laquelle se propage le mouvement uniforme passe par un maximum pour une ouverture de l'extrémité comprise entre le tiers et le quart du diamètre intérieur du tube. Le fait de diaphragmer l'extrémité ouverte du tube diminue la longueur suivant laquelle se propage le mouvement vibratoire, on arrive à annuler complètement les ondulations régulières et de petite amplitude de la flamme; en diaphragmant on modifie la durée totale H. RICHET. de la combustion.

\* A propos du cognement des moteurs à essence et du pouvoir anti-détonant de moteurs et de carburants; BRUNNER M. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Tech., 1944, 10, 275-279). - Augmentation du pouvoir anti-détonant de carburants par la production d'essence à indice d'octane élevé (craquage, hydrogénation du charbon sous hautes pressions). Augmentation de l'antidétonance par addition de différentes matières : combinaisons antidétonantes organiques à caractère de carburants (hydrures de carbone, alcools, aldéhydes, cétones, éthers, esters, amines). — ID. (Ibid., 1944, 10, 344-353). — Augmentation du pouvoir antidétonant par addition de matières organométalliques et particulièrement de Pb-tétraéthyle. Sensibilité au Pb. Réprésentation graphique de cette sensibilité. Diminution du pouvoir antidétonant de carburants: effets de peroxydes organiques. Avantages de l'utilisation de carburants à indice d'octane élevé quant à la puissance du moteur et la consommation spécifique. Tableau des indices d'octane de différentes combinaisons pures et de produits techniques.

Recherches sur la catalyse d'oxydation; Ternisien J. et Melot H. F. (Chimie Industrie, 1947, 57, 11-21). — Quelques métaux sont susceptibles de catalyser la combustion des gaz; le platine, puis à un

degré moindre la manganèse, le nickel, le cobalt, le cuivre, etc. Les auteurs ont tenté d'accroître le pouvoir catalytique de ces métaux par l'adjonction d'une faible quantité de platine agissant comme promoteur; c'est le nickel qui subit le plus aisément l'influence du platine. On parvient ainsi à avoir une température de combustion supérieure à celle qui caractérise l'emploi du platine seul, et arrive par conséquent à économiser une quantité de platine importante.

La formation du méthane en rapport avec l'adsorption, activée par le nickel et le cuivre, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone; VAN ITTERBEEK A. et VAN DINGENEN W. (Physica, 1941, p. 810-824). - L'action catalytique des métaux dans les réactions chimiques est intimement liée au phénomène d'adsorption. Dans le cas du méthane préparé à partir de CO et de H, en présence du nickel, l'étude systématique a élé faite sur l'adsorption séparée des deux composants entrant en réaction afin de montrer pourquoi la réaction est catalysée entre 250° C et 350° C. Les mesures d'adsorption sont faites au moyen d'un manomètre. L'analyse des gaz produits dans les réactions est basée sur des mesures de conductibilité thermique. (Les expériences ont été faites dans le cas du nickel et du cuivre.) Il en résulte que la vitesse de réaction serait maximum à des températures où les substances seraient adsorbées sur la surface dans le rapport stechiométrique exigé par la réaction chimique (soit pour le méthane : 3/1). De part et d'autre de l'intervalle de température limitée par ces deux valeurs stechiométriques 3/1, se trouvent deux régions d'adsorption symétriques par rapport à la précédente. On peut ainsi expliquer pourquoi la formation de l'essence synthétique pourrait se faire à deux températures (environ 160° C et 375° C). Pour le cuivre, les valeurs steechiométriques 3/1 sont situés aux températures de 300° et 500° C. P. CLÉMENT.

Sur la vitesse d'une réaction en un point d'une masse catalytique; Loisy R. (J. Chim. Phys., 1944, **41**, 82-85). — Soit une masse catalytique de forme entièrement déterminée, traversée par un courant d'un fluide qui réagit à son contact, les propriétés du catalyseur pouvant se modifier dans le temps par suite de l'action du fluide. Une portion de cette masse, située contre la face d'entrée du fluide, est théoriquement décomposée en filets infiniment minces séparés par des surfaces S d'égales valeurs pour les grandeurs qui caractérisent la composition du fluide et les propriétés catalytiques de la masse. On démontre alors que la vitesse de réaction en un point de ces surfaces est liée par une relation très simple au gradient de composition du fluide. De plus, en partant de la même hypothèse, les propriétés catalytiques élémentaires de la masse se déduisent très facilement de la connaissance des effets globaux catalytiques. Y. MENAGER.

Fixation d'hydrogène par le cuivre empoisonné. Expériences avec variation de température; GRIFFIN C. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 62-64).

En plus de l'adsorption, il y a dissolution d'hydrogène et en faisant varier la température entre 0° et —78°,5 pour du cuivre pur, puis empoisonné par des

tracés d'oxyde de carbone, on voit que l'effet du poison est de diminuer considérablement le phénomène de dissolution.

L. SAVIDAN.

Structure des pellicules catalytiques métalliques; Eley D. D. (Nature, 1946, 158, 449). — Etude des pellicules métalliques déposées sur des surfaces de verre soit par évaporation sous vide, soit par pulvérisation cathodique et possédant un grand pouvoir catalytique. Leur surface apparente est très inférieure à leur surface réelle, calculée par des mesures physicochimiques de sorption. D'autre part les résultats de la diffraction électronique mettent bien en évidence leur caractère microcristallin. Il s'agit donc de pellicules discontinues formées par la juxtaposition de petits cristallites dont on donne, dans différents cas, un ordre de grandeur, quelques mu. P. OLMER.

- \* Qu'est-ce qu'une phase? Antonoff G. (J. Chem. Educ., 1944, 21, 195, 199). Nouvelle définition de la «phase » en vue de l'application de la règle de Gibbs.
- \* Contribution à la thermodynamique des gaz réels; Dzung L. S. (Schweiz, Arch. Angew. Wiss., Tech., 1944, 10, 305-313). Nouvelles connaissances dans le domaine de la thermodynamique. Problèmes concernant la chaleur spécifique de la phase gazeuse dans l'état idéal, l'équation d'état et la formule de pressions de vapeur. Méthode de calcul analytique pour la modification d'état polytropique. Différences d'une certaine importance entre les calculs analytiques ayant trait aux gaz réels et idéaux. Méthode permettant de construire une courbe des pressions de vapeur se prêtant à la différenciation, en se basant sur des caractéristiques calorifiques, pourvu que l'on dispose de quelques valeurs numériques de la pression de vapeur.

Théorie thermodynamique des équilibres physico-chimiques; Piontelli R. (Il Nuovo Cimento, 1943, p. 217-228). — Après un bref exposé de la méthode de Gibbs pour étudier les équilibres physico-chimiques, l'auteur discute les possibilités et les modalités d'application au cas de composés possédant des charges électriques tout en se référant aux connaissances actuelles sur les théories statistiques et physico-moléculaires.

J. SACONNEY.

\* Recherches sur la dissociation du carbonate de calcium; Cheutin A. (Thèse Ing., doct., Paris, 1945). — Exactitude de la courbe de Johnston. Une méthode dynamique mise en œuvre dans la thèse fait envisager la dissociation de CO<sub>3</sub>Ca comme le seuil au-dessus duquel il y a départ de CO<sub>2</sub>. Des gaz inertes entravent l'équilibre. Quelques remarques sur la dissociation catalytique de N<sub>2</sub>O.

Sur la dissociation du nitrate de glucinium; TEREM H. N. (C. R., 1946, 222, 1387-1388). — Étude de la dissociation du nitrate cristallisé à 30H<sub>2</sub> et du nitrate anhydre. Les courbes de déshydration de l'hydrate ne révèlent aucun palier permettant de conclure à l'existence du di- et du monohydrate décrits par Nowosselowa. Quatorze expériences ont donné le même résultat. La dissociation du nitrate anhydre s'opère

avec libération de  $N_2O_5$ . La réaction se poursuit régulièrement sans formation de nitrate basique. La dissociation a été étudiée à 170°, 180°, 190°, 200° et 210°. H. RICHET.

\* Action des gaz inertes sur la dissociation des chlorures d'argent ammoniacaux; Herold A. (Diplôme Eludes sup. de Sci. Phys., Paris, 1945). — Les gaz inertes sont sans action sur la dissociation des chlorures de Ag ammoniacaux.

Action d'une substance étrangère sur la transformation: NO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> (IV) NO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> (III); CAMPBELL A. N. et CAMPBELL A. J. R. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 93-108). — La zone de stabilité de la forme III, habituellement comprise entre 32° et 83°, peut être élargie jusqu'à des températures de 0° à 100°, en employant une solution solide de 5 % de NO<sub>3</sub>K dans le nitrate d'ammonium. De telles solutions sont obtenues, soit par fusion des composants à une température aussi basse que possible, soit par cristallisation à partir d'une solution aqueuse des deux corps. Au-dessous de 0°, la métastabilité est moins prononcée, et III se transforme facilement en IV.

Résultats de recherches aux basses températures. II. Le diagramme d'état de HBr-DBr; Clusius K. (Z. Naturforsch, 1946, 1, 142-145). — A l'état solide, BrH présente 3 points de transition: 89°,7 K (III  $\rightarrow$  II); 113°,6K (II  $\rightarrow$  E); 116°,8 K (E -> I); P. F. 186°,2 K. Le dérivé lourd BrD n'en présente que 2:93°,5 K (III  $\rightarrow$  II); 120°,2 K (II  $\rightarrow$  I); P. F. 185°,6 K. La phase intercalaire E a un domaine d'existence de plus en plus faible quand la teneur du mélange en BrD croît; elle disparaît à 47 % BrD, à 117°,5 K. C'est là un cas assez rare dans lequel une modification isotopique entraîne une très importante modification des propriétés physiques. On l'attribue à un effet quantique: le composé hydrogéné a un moment d'inertie faible et un quantum de rotation élevé, alors que le dérivé lourd a un moment presque double et un quantum de rotation faible.

M. BASSIÈRE.

- \* Thermodynamique chimique; Partington J. R. London, Constable and Co, 1940, in-8°, 230 p. Mise à jour de l'édition de 1924. Exposé de la théorie des électrolytes forts de Debye. Les méthodes statistiques en thermodynamique. Liste des symboles. Exercices numériques avec réponses.
- \* Chaleur de formation et numéro atomique; Sür P. (J. Chim. phys., 1945, 42, 45-60). — En exprimant en fonction du numéro atomique les chaleurs de formation, ramenées à un atome-gramme de l'élément combiné, on obtient des courbes périodiques en dents de scie, où les valeurs s'alignent remarquablement suivant les droites. A partir de 250 valeurs connues, 230 nouvelles furent déterminées graphiquement.

Capacités calorifiques moléculaires des fluorures de calcium et de magnésium à haute température; NAYLER P. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 150-152). — Tableau de mesures faites entre 250 et 1500°. Chaleurs de fusion, températures de fusion. Equations représentatives. Tables de la capacité calorifique et de l'entropie de 100 en 100 degrés.

L. SAVIDAN.

Le système fer-oxygène. II. Équilibre et thermodynamique de l'oxyde liquide et autres phasis; DARKEN L. S. et GURRY R. W. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 798-816). — Etude de l'équilibre entre l'oxyde de fer liquide et des mélanges gazeux (CO<sub>2</sub>, CO, air, OH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) en fonction de la pression partielle en O2. Les mesures sont effectuées entre le PF et 1640° C, pour des pressions partielles de O2 allant jusqu'à 1 atm., pour des compositions de la phase liquide (O/Fe) comprises entre 1,03 et 1,38. Domaine d'existence de la magnétite, courbes de fusion des mélanges magnétite-wüstite, équilibre feroxyde liquide, équilibre magnétite-hématite. Les grandeurs thermodynamiques sont calculées à partir de ces diagrammes. La magnétite peut contenir plus d'oxygène que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, à l'état de solution solide. On donne les activités thermodynamiques de Fe et FeO; des formules donnant la chaleur de fixation d'un g de O<sub>2</sub> par l'oxyde liquide à 1500°C, en fonction de la composition de ce dernier; la chaleur de fusion de la wüstite; la chaleur de dissolution de la magnétite dans l'oxyde liquide. Aucune théorie des solutions n'est adéquate pour interpréter la forme des isothermes composition-pression de O2. La chaleur de fixation de O<sub>7</sub> par la magnétite est plus petite que celle de ia fixatton par la wüstite. Par évaporation de l'oxyde fondu dans le vide à 1600°C on trouve que la pression de vapeur passe par un minimum pour le rapport O: Fe = 1,116. De la composition du mélange azéotropique on calcule la pression de vapeur de Fe liquide à 1600° C (5,8.10<sup>-5</sup>); celle de OFe est bien plus faible. M. BASSIÈRE.

Influence des réactions latérales sur les équilibres d'isomérisation expérimentaux; Bates J. R. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 511-513). — L'état stationnaire des réactions d'isomérisation ne représente pas l'équilibre entre les isomères, lorsqu'il y a des réactions latérales. Ceci est vrai même si le même état stationnaire est atteint à partir des deux isomères. On formule les règles qui doivent guider les expériences pour la détermination des équilibres d'isomérisation: 1º on doit obtenir le même état stationnaire à partir des deux isomères (condition nécessaire, mais pas suffisante); 2º les catalyseurs et les conditions expérimentales doivent être choisis de façon à donner le moins de réactions latérales possible, car l'erreur peut atteindre le même pourcentage que celui des isomères perdus dans les réactions latérales; 3º il est avantageux que le rapport des isomères à l'état stationnaire ne soit pas trop élevé.

M. BASSIÈRE.

L'énergie libre des réactions entre corps dissous; MICHAUD F. (J. Chim. Phys., 1944, 41, 1-5).

— L'influence du solvant est analysée. D'après la loi d'action de masse, la constante - est indépendante de la nature du solvant et de sa concentration. On établit l'expression générale de l'énergie libre d'une réaction, dans le cas de vapeurs normales et obéissant à la loi moléculaire des gaz parfaits, et on est

conduit à énoncer la règle suivante: un solvant favorise une réaction, est sans action sur elle ou tend à l'inverser suivant que sa pression de vapeur partielle à l'entrée (quand il contient un ou plusieurs des corps réagissants) est supérieure, égale ou inférieure à sa pression de vapeur partielle à la sortie (quand il contient les produits de la réaction).

Y. MENAGER.

Chaleur latente de vaporisation et pression de vapeur; Seclm L. (Ind. Eng. Chem. 1946, 38, 402-405). — L'auteur expose une méthode donnant la chaleur de vaporisation, la température de saturation et la pression de vapeur d'un corps à partir de ces mêmes données connues pour un autre produit. La température de saturation est obtenue à 0,5 % près, la pression de vapeur à 4 % près et la chaleur latente de vaporisation à 5 % près.

F. BOUQUET.

Propriétés thermodynamiques de l'hydrogène et du deutérium pour des pressions croissantes et des températures comprises entre 0° C et 150° C; Michels A. et Goudeket M. (Physica, 1941, 8, 387-397). — Calcul des facteurs thermodynamiques: énergie, entropie, énergie libre, et chaleur spécifique à partir des données concernant la compressibilité de l'hydrogène et du deutérium publiées dans un article précédent. P. CLÉMENT.

Sur l'énergie au zéro absolu de l'hydrure et du deutériure du lithium; DE GROOT D. R. et BIEDERMANN M. M. (Physica, 1941, p. 905-921). — Etude plus complète de la théorie de Hylleraas sur l'énergie et la constante du réseau LiH calculé à l'aide de la mécanique ondulatoire. L'énergie U du réseau en fonction de la dimension de la maille a du réseau est donnée en supposant que les noyaux occupent des positions fixes. On trouve ainsi

#### U = -218,6 k cal/mol

expression qui est valable pour le deutériure car il n'est pas tenu compte de l'énergie cinétique des noyaux au zéro absolu. Application au cas de HLi et DLi d'une formule de London donnant l'énergie au zéro absolu, pour un empilement de sphères rigides. Les courbes donnant l'énergie totale U + Eo de HLi et de DLi, en fonction de a, arête de la cellule fondamentale, passent par un minimum, atteint par les valeurs:

a = 4,483 Å pour LiH. a = 4,463 Å pour LiD.

L'énergie au zéro absolu E<sub>o</sub> est très grande et d'un ordre de grandeur sensiblement plus élevé que l'énergie trouvée pour l'hydrogène et l'hélium par Hobbs, London. La raison doit en être que les ions H et D ont un entassement beaucoup plus dense dans le cristal polaire de LiH et LiD que dans le réseau moléculaire de H. Expression donnant l'énergie au zéro absolu, et ne contenant aucune donnée empiriques (en dehors des constantes fondamentales de la physique atomique ni de paramètres ajustables). Cette expression est déduite des théories de Lyddane et Herzfeld qui calculent la force qu'exercent toutes les autres particules sur un ion en supposant que les écartements des particules de leurs positions d'équilibre

est petit. A partir de ces formules, calcul des fréquences dans les cristaux de HLi et DLi et des énergies au zéro absolu : (E<sub>o</sub>)<sub>LiH</sub> = 5,49 kilocalories/mol (E<sub>o</sub>)<sub>LiD</sub> = 4,30 kilocalories/mol. Discussion de ces procédés de calcul et comparaison avec les résultats précédemment obtenus.

P. CLÉMENT.

Les enthalpies à haute température de TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et TiO<sub>2</sub>; NAYLOR B. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1077-1080). — Mesure entre 298°K des enthalpies de TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et TiO<sub>2</sub> (anatase et rutile). Les trois premiers oxydes présentent des transtions à 1264°K (chaleur de transformation 820 cal/mol), 473°K (215 cal/mol) et 450°K (2240 cal/mol, irréversible) respectivement. Les résultats sont résumés dans des équations et des tables qui donnent également les incréments d'entropie de 100° en 100°K.

M. BASSIÈRE.

Les chaleurs spécifiques à basse température des métatitanates de fer, de calcium et de magnésium; Shomate C. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 964-966). — Mesure des chaleurs spécifiques des métatitanates de Fe, Ca, et Mg entre 52° et 298° K. La courbe des chaleurs spécifiques de TiOFe présente une anomalie très marquée, à 57° K, correspondant à un excès d'entropie de 0,95. Les entropies molaires à 298,16° K sont respectivement 25,3; 22,4 et 17,8 pour les 3 métatitanates. On en déduit les entropies de formation à partir des oxydes de Fe, Ca et Mg et du rutile: — 0,4; + 0,5 et — 1,1 respectivement.

M. BASSIÈRE.

Les chaleurs spécifiques de  $TiO_3Na_2$ ,  $Ti_2O_5Na_2$  et  $Ti_3O_7Na_2$  aux basses températures; Shomate C. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1634-1636). — Mesure des chaleurs spécifiques de ces composés entre  $52^\circ$  et  $298^\circ$  K. On obtient, pour les entropies molaires à  $298,16^\circ$ K:  $TiO_3Na_2 = 29,1$ ;  $Ti_2O_5Na_2 = 41,5$ ;  $Ti_3O_7Na_2 = 55,9$ . Tenant compte de l'entropie du rutile, précédemment mesurée, on calcule celle de  $ONa_2$  (solide) = 17,4.

Les enthalpies à haute température des métatitanates de calcium, de fer et de magnésium; Naylor B. F. et Cook O. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1002-1005). — Mesure, par une méthode déjà décrite, des enthalpies des métatitanates de Ca, de Fe (ilménite), de Mg, entre 298° et 8100° K. TiO<sub>3</sub>Ca présente une transition à 1530° K (chaleur de transformation: 550 cal/mol). TiO<sub>3</sub>Fe fond à 1640° K (chaleur de fusion 21670 cal/mol). On donne des équations pour la chaleur spécifique et l'enthalpie et des tables pour les enthalpies et les incréments d'entropie à diverses températures.

M. BASSIÈRE.

La chaleur spécifique, l'entropie, les chaleurs de fusion et de vaporisation et la pression de vapeur du butène-1. L'en ropie au zéro absolu du verre. L'entropie du gaz, déduite des données moléculaires; Aston J. G., Fink H. L., Bestul A. B., Pace E. L. et Szasz G. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 52-57). — Le butène-1 a été cristallisé pour la première fois. Mesure des chaleurs spécifiques des

cristaux entre 11° K et le point de fusion (87°,82 K); du verre de 12°,5 à 78° K; du liquide du point de fusion au point d'ébullition (266°,91 K). Mesure de la chaleur de fusion, et de la chaleur de vaporisation entre 2020 et 276°K. Mesure des tensions de vapeur entre 199° et 267°K, et équation les représentant. Mesure des densités de vapeur à 2980,16 K, d'où l'on déduit le second coefficient du viriel, et à l'aide de l'équation des tensions de vapeur, calcul du second coefficient à des températures inférieures. Les chaleurs spécifiques permettent le calcul de la différence entre les entropies à 0°K des cristaux et du verre, et entre les entropies de la vapeur saturée et du gaz parfait à 200°, 230°, 267° K et 0° C. Les données entropiques servent au calcul de deux valeurs possibles de la barrière de potentiel empêchant la rotation relative mutuelle des groupes éthyle et vinyle. Comparaison des entropies mesurées et des entropies calculées d'après ces barrières et les données moléculaires. M. BASSIÈRE.

La chaleur spécifique, la tension de vapeur, les chaleurs de fusion et de vaporisation du cyclopropane. Entropie et densité du gaz; Ruehrwein R. A. et Powell T. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1063-1066). — Mesure de la chaleur spécifique du cyclopropane entre 15°K et le P.E. (240,30°K) P.F.: 145,54°K. Chaleurs de fusion et de vaporisation: 1301 et 4793 cal/mol. On donne une équation pour les tensions de vapeur entre 183 et 241°K. Densité du gaz à 298,10°K: 1,7463 g/l. Des données calorimétriques on tire l'entropie (56,84 à 298,10°K sous 1 atm.) que l'on compare avec les données théoriques. L'entropie tend vers zéro à 0°K. M. BASSIÈRE.

Données thermiques aux basses températures, pour les cinq isomères de l'hexane; Douslin D. R. et Huffman H. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1704-1708). — Mesures thermiques sur le n-hexane, le 2-méthylpentane, le 3-méthylpentane, le 2.3-diméthylbutane et le 2.2-diméthylbutane, entre 13 et 300° K. Tableau des chaleurs spécifiques des différentes phases liquides, vitreuses, cristallisées. Chaleurs de transition et de fusion. Températures de fusion (177,8364; 119,552; ?; 145,186 et 174,279° K, respectivement). Températures de transition du 2.3-diméthylbutane (136,07) et du 2.2-diméthylbutane 126,81 et 140,79). Entropies du liquide à 298,16° K (70,76; 69,45; ; 66,33 et 65,01 respectivement).

Chaleurs de polymérisation. II. Quelques esters de l'acide méthylacrylique; Tong L. K. J. et Kenyon (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1355-1357). — On compare, au moyen d'un calorimètre isotherme, les chaleurs de polymérisation (—  $\Delta$ H) des esters suivants de l'acide méthylacrylique: méthylique (13,0), n-butylique (13,5), cyclohexylique (12,2), benzylique (13,4) et phénylique (12,3 kcal/mol). Les vitesses de polymérisation sont voisines pour les esters à structure cyclique, et plus grandes que celles des esters alkyliques. M. BASSIÈRE.

Composés d'addition de l'anhydride sulfureux avec la pyridine et les picolines; HOFFMAN K. R.

et Vanderwerf C. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 997-1000). — On donne les courbes de fusion des 4 systèmes formés par SO<sub>2</sub> et la pyridine, et SO<sub>2</sub> et les 3 picolines isomères. Dans les 4 systèmes il y a formation d'un composé d'addition dans le rapport 1:1. De plus, la picoline α donne un composé défini 3SO<sub>2</sub>.2(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), et la picoline γ un composé 2SO<sub>2</sub>.(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N). Aucune des théories actuelles ne rend un compte satisfaisant de l'existence de ces composés.

La formation de complexes avec les amines de poids moléculaire élevé. II. Étude spectrophotométrique du système dodécylamine-acétate cuivrique; Broome F. K., Ralston A. W. et Thornton M. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 849-851). — Dans les solutions chloroformiques, l'acétate bisdodécylaminocuivrique est dissocié. De ce fait il ne suit pas la loi de Beer.

M. BASSIÈRE.

Le système carbonate de sodium, sulfate de sodium, hydroxyde de sodium, eau à 100° C; GREEN S. J. et Frattali F. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1789-1794). — Etude des 3 systèmes ternaires CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-OH<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>-HONa-OH<sub>2</sub> et SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-HONa-OH<sub>2</sub> et du système quaternaire, à 100° C. Les seules phases solides rencontrées dans le domaine étudié sont CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. OH<sub>2</sub>, des solutions solides (1,4-2,2) SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> et SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.

M. BASSIÈRE.

Le système ternaire sulfate d'argent, acide sulfurique, eau à 25° C; Simons E. L. et Ricci J. E. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1413-1416). — Etude du système ternaire  $SO_4Ag_2$ ,  $SO_4H_2$ ,  $OH_2$  à 25° C, dans les limites de 98% en  $SO_4H_2$ . Phases solides :  $SO_4HAg$  et  $SO_4Ag_2$ . Il y a 2 courbes de solubilité, l'une correspondant au bisulfate  $\alpha$  stable, l'autre au bisulfate  $\beta$  métastable, et deux points invariants (stable et métastable) à la rencontre de ces courbes avec celle du sulfate neutre. Il y a un point invariant entre les courbes du bisulfate et la courbe de solubilité du sel  $SO_4Ag_2.2SO_4H_2$ , mais il tombe en dehors de la région étudiée. M. BASSIÈRE.

Le système ammoniac-acide phosphorique-eau à 75° C; Brosheer J. C. et Anderson J. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 902-904). — L'étude du système ammoniac-acide phosphorique-eau, pour des concentrations en PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> comprises entre 1,1 et 85,5%, à 75° C, met en évidence l'existence d'une phase solide de formule:

 $(PO_4)_3H_2.(NH_4)_7$ , ou  $PO_4(NH_4)_3.2PO_4H(NH_4)_2$ ,

en dehors des phases déjà connues:  $PO_4H(NH_4)_2$ ,  $PO_4H(NH_4)_2$ .  $3OH_2$ ,  $PO_4H_2NH_4$ ,  $(PO_4)_2H_3NH_4$ . M. BASSIÈRE.

Le système sulfate d'aluminium-éthanol-eau à 30° et 80°; GEE E. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 179-182). — Isothermes; à 30° on trouve le sel anhydre, l'exa- et le décahydrate; à 80° le sel anydre et le décahydrate.

L. SAVIDAN.

# PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Etude expérimentale de la photolyse de l'acide azothydrique et de ses sels; Bonnemay M. (J. Chim. Phys., 1944, 41, 18-41). - La décomposition a été étudiée par mesure des variations du pH d'une part et par colorimétrie (coloration rouge de ClaFe en présence du groupement N<sub>3</sub>) d'autre part. On a déterminé l'influence des facteurs suivants: concentration, nature de la surface de la cuve, rapport de la surface au volume, température, intensité lumineuse. Pour des concentrations assez faibles, la réaction est homogène, la vitesse de réaction passe par un maximum proportionnel au carré de la concentration, la vitesse à l'origine est toujours proportionnelle à la concentration, enfin la réaction présente une période d'induction qui n'est pas en relation avec une action des produits formés. Pour les fortes concentrations, aucune loi simple n'a pu être établie entre les vitesses maxima et la concentration. L'étude du rendement quantique est intéressante : le fait que ce rendement prend de très grandes valeurs au moment du palier de vitesse permet d'affirmer que la réaction est une réaction par chaînes; le fait que les valeurs sont très faibles au début de la photolyse indique par contre qu'à ce moment la réaction est gênée.

Y. MENAGER.

Essai d'interprétation théorique de la photolyse des solutions aqueuses d'acide azothydrique et des azotures alcalins; Bonnemay M. (J. Chim. Phys., 1944, 41. 56-81). — La théorie proposée, qui admet que la décomposition s'effectue par l'intermédiaire d'azote activé électroniquement N2+ rend compte des faits expérimentaux à savoir : vitesse de décomposition indépendante du cathion; apparition d'un ion (OH) - quand un (N<sub>3</sub>) disparaît; formation du groupement (NH)-; dégagement gazeux de Na accompagnant la photolyse. La réaction est une réaction par chaînes non ramifiées, le porteur de la chaîne étant vraisemblablement N2-. Avec la longueur d'onde employée, les groupes N<sub>3</sub> ne sont pas immédiatement décomposables mais sont amenés à une forme décomposable (N<sub>3</sub>)<sub>D</sub>-, elle-même séparée peut-être de la forme habituelle (N<sub>3</sub>) - par une forme intermédiaire, et qu'on a pu caractériser par son spectre d'absorption et sa vie moyenne. Les mesures de l'énergie d'activation correspondent exactement au processus de décomposition de (N<sub>3</sub>) sous l'action de N<sub>2</sub>+.

Y. MENAGER.

Mise en évidence d'une impureté photochimiquement active dans les gélatines; Rousselot A. (J. Chim. Phys., 1944, 41, 6-11). — En préparant des émulsions photographiques avec des gélétines du commerce avant et après leur déminéralisation, on a constaté que certains échantillons contiennent en très faible quantité un élément photochimiquement actif dont la présence augmente le contraste, diminue la sensibilité et surtout accroît considérablement la résistance au voile. On peut rétenir cet élément par passage sur les résines résorcinetrioxyméthylène d'où on peut le libérer par traitement acide; en réincorporant le produit obtenu à la gélatine déminéralisée, on redonne à celle-ci des propriétés photochimiques

supérieures aux propriétés initiales. Les essais effectués permettent de conclure que l'élément antivoile est un produit hydrosoluble, de masse moléculaire élevée, dont le cathion est actif.

Y. MENAGER.

Luminescence des composés du cérium; Krö-GER F. A. et BAKKER J. (Physica, 1941, p. 628-642). - L'étude des spectres d'émission des dérivés du cérium (chlorures, sulfates, fluorures) montre qu'ils sont formés d'au moins trois parties. Bien que la structure du doublet ne soit nette que dans une partie du spectre d'émission, il est certain qu'il y a un doublet dans chacune des parties du spectre. Les trois parties du spectre d'émission sont en corrélation avec une bande d'absorption. Les « lignes de résonance » sont situées approximativement à 2650, 3000 et 3250 Å. L'étendue des bandes d'émission et la relation exacte existant entre les bandes d'absorption et d'émission sont établies plus facilement à basse température. L'étude a été faite en particulier sur des cristaux mixtes de fluorure de calcium et de fluorure de cérium à - 180° C. P. CLÉMENT.

Affaiblissement de la luminescence des phosphosulfures de zinc excitée par les rayons X; DE GROOT W. (*Physica*, 1941, p. 789-795). — L'affaiblissement de la luminescence du phosphosulfure de

zinc suit une loi hyperbolique:  $J = J_0 \left(1 + \frac{t}{\theta}\right)^{-2}$  dans

laquelle  $\theta$  est inversement proportionnel à  $\sqrt{J_0}$ . En faisant plusieurs expériences sur différents composés, on trouve que l'affaiblissement pour les phosphosulfures de zinc est de l'ordre de θ α 3.10-4 secondes, qu'il est plus rapide si ce composé contient du nickel que s'il n'en contient pas et que ce facteur θ est pratiquement indépendant de l'intensité de radiation des rayons X. On peut interpréter théoriquement ce résultat et calculer le volume maximum libéré par un seul quantum de rayons X, comme on a trouvé que  $\frac{5N}{V} = \frac{1}{\theta} = 3000$  et que N = 1000 (soit le nombre d'électrons libérés par un quantum), on trouve  $V = 6.10^{-15}$  (b étant égal à  $2.10^{-14}$ ). Il est remarquable que ce volume soit du même ordre de grandeur que la structure des cristaux. P. CLÉMENT.

Recherches photochimiques. VII. La photolyse de la diméthylhydrazine non symétrique; Overman J. D. et Whe E. O. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 320-321). — La décomposition photochimique de la diméthylhydrazine non symétrique par le rayonnement de 2144 à conduit à la formation de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Il y a un certain parallélisme avec la décomposition de l'hydrazine non substituée. Pour expliquer la réaction, il est nécessaire d'admettre que le processus primaire est la rupture de la liaison H-N.

M. BASSIÈRE.

\* Cinétique du développement par l'hydroxylamine; James T. H. (Sci. Industr. photogr., 1945, 16, 91-92). — Les propriétés photographiques de ce développateur ont de nombreuses analogies avec celles de l'hydroquinone, mais la réaction peut être suivie par mesure du volume de gaz dégagé. Influence du pH et des concentrations en NH<sub>2</sub>OH et en ions Br-; influence du sulfite. Etude du voile.

- \* Non additivité des propriétés du génol et de l'hydroquinone dans les révélateurs; James T. H. (Sci. Industr. photogr., 1945, 16, 89-91). Les densités obtenues dans un révélateur au génol et à l'hydroquinone sont très supérieures à celles obtenues séparément par ces développateurs; on ne peut invoquer la formation d'une combinaison de ces corps (métoquinone) car des résultats analogues sont obtenus dans des conditions où la formation d'un tel composé est impossible, par exemple en faisant agir un révélateur au génol sur une image dont le développement a été amorcé par du ferrooxalate de potassium.
- \* Le développement, réaction hétérogène catalysée; James T. H. (Sci. Industr. photogr., 1945, 16, 88-89). — Rappel de travaux antérieurs de l'auteur; interprétation de la formation, dans le développement chimique, des filaments d'argent mis en évidence par micrographie électronique; rôle des phénomènes de migration de l'argent naissant dans la formation de ces filaments.
  - \* Les fixateurs tannants à l'alun de chrome;

Willcock R. B. (*Brit. J. Photogr.*, 1945, **92**, 354-357)—On peut préparer des fixateurs chromés relativement stables; formules; comparaison; régénération des bains usagés ou des bains conservés à l'état neuf et qui ont perdu leur pouvoir tannant.

Sensibilité spectrale des émulsions Lippmann non chromatisées; Vassy M<sup>me</sup> A, Schonne P et Vassy E. (C. R., 1947, **224**, 910-912). — Les émulsions fraîches n'ayant subi aucun traitement après la fabrication ne présentent pas de sensibilité dans les grandes longueurs d'onde. La sensibilité apparaît à 4.500 A et elle croît jusqu'à 2500° où se sont arrêtées les mesures. Les résultats sont identiques pour des émulsions préparées à partir de BrK ou de BrNH4. Les émulsions mûries un quart d'heure sont sensibles à partir de 4750 Å et celles mûries une heure à partir de 5000 Å. La croissance est toujours régulière jusqu'à 2500 A. Pour les solutions, mûries ou non, mais stockées environ trois mois la sensibilité spectrale se caractérise par l'apparition d'un maximum secondaire se présentant comme une bande, d'autant plus marquée et s'étendant d'autant plus vers les grandes longueurs d'onde que l'émulsion est plus mûrie. Il est indiqué: vers 3000 A pour une émulsion non mûrie; important et vers 3250 Å pour une émulsion mûrie un quart d'heure; très important à 3750 A pour une émulsion mûrie une heure. J. BASTICK.

# SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

L'influence de la préparation de la membrane sur la pression osmotique de l'acétate de polyvinyle dans l'acétone; Robertson R. E., Mc IN-TOSH R. et GRUMMITT W. E. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 150-166). — La pression osmotique de solutions acétoniques d'acétate de polyvinyle a été mesurée, en utilisant deux types de membranes semi-perméables: membranes du type Carter et Record (J. Chem. Soc., 1939, p. 660-664), et membranes traitées par un alcali. Les courbes représentant la pression osmotique en fonction de la concentration indigrent des valeurs plus élevées dans le cas des membranes Carter et Record, et l'équilibre est beaucoup plus long à s'établir. Ceci peut s'expliquer par un phénomène d'adsorption de la solution par la membrane, qui ne se produit pas en présence de soude dans celle-ci.

P. DEHOUVE.

Le poids moléculaire de quelques acétates de polyvinyle; Mc Intosh R. et Morrison J. A. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 192-199). — Un précédent article ayant montré que la viscosité intrinsèque de l'acétate de polyvinyle récupéré après vieillissement des solutions dans le bis(chloro-2 éthyl) éther, changeait d'une manière identique à celle des solutions, ce qui laissait supposer que le poids moléculaire avait varié, il a paru intéressant de mesurer ce dernier. Les poids moléculaires moyens de deux séries de polymères récupérés de solutions âgées ont été mesurés à l'aide d'un osmomètre, et les résultats obtenus confirment la théorie précédente. Une méthode de calcul d'un coefficient de non-uniformité pour les polymères est P. DEHOUVE. ensuite donnée.

\* Mesures ébulliométriques; SWIETOSLAWSKI

W. (New-York, Reinhold Publishing Corp., 1945, in-8°, 228 p.). — Exposé très complet de la technique de l'ébulliométrie et de ses applications; étude des mélanges homo- et hétéroazéotropes, étalons d'ébulliométrie, thermométrie, détermination de la pureté d'un corps, étude de l'azéotropie, détermination par microébulliométrie des impuretés et de l'humidité dans les substances liquides et solides, détermination des masses moléculaires des substances solides, ébulliométrie sous haute pression, détermination de solubilité de substances solides et des constances d'équilibre.

Preuve thermodynamique de la règle de Maxwell sur l'évaluation de la pression d'une vapeur saturée; Dekker J. W. (Physica, 1941, 8, 59-64). — L'isotherme théorique de compressibilité d'un gaz que l'on considère généralement comme représentant un état instable, peut aussi être considérée comme le résultat d'une interpolation mathématique des parties de la courbe expérimentale. Grâce à ce point de vue, il est possible d'expliquer la règle de Maxwell concernant la pression d'une vapeur saturée, sans avoir besoin de considérer la courbe hypothétique pour le passage de l'état liquide à l'état de vapeur.

P. CLÉMENT.

Équilibre liquide-vapeur dans trois systèmes: hydrogène-paraffine; Dean M. R. et Tobke J. W. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 389-393). — Etude des solubilités de H<sub>2</sub> dans divers carbures paraffiniques, en fonction de la température et de la pression. La solubilité croit avec la température, décroît avec le poids moléculaire du carbure. H<sub>2</sub> est plus soluble dans

les paraffines que dans les carbures aromatiques de même masse moléculaire. F. BOUQUET.

Solubilité et point de fusion en fonction des dimensions des particules; HARBURY L. (J. phys. Chem., 1946, 50, 190-199). - Considérations de fait et théoriques sur l'influence des dimensions particulaires sur le PF et la solubilité. La formule d'Ostwald, modifiée par Freundlich et par Dundon:  $iRT \operatorname{Log} c/c_0 =$  $2M_{\odot}/dr$  qui relie la solubilité relative  $c/c_0$  au rayon rdes particules (i traduit l'augmentation du nombre de particules en solution due à la dissociation électrolytique, d densité) est tout à fait insuffisante. σ qui est l'énergie libre de surface des particules dans le liquide doit être remplacé par  $\sigma'$  (qui varie avec r); σ' doit être considéré comme un coefficient (catch all) compensant les diverses sources d'erreurs: approximations thermodynamiques, variation des constantes de surface avec les dimensions, propriétés spéciales des petits cristaux. Lorsque r est très petit, o' est une faible fraction de o. On ne peut s'attendre à une valeur élevée (>2) de  $c/c_0$  que pour des dimensions de particules de l'ordre de 10-100 A. Pour les sels inorganiques de structure un peu compliquée (NO3K,  $ClO_3K$ ,  $Cr_2O_7K_2$ ,  $SO_4Na_2$ .  $10OH_2$ ) dans l'eau,  $Log c/c_0$ est proportionnel à la surface molaire, en accord avec la théorie, si le nombre des molécules présentes dans un noyau de cristallisation est petit et les valeurs de o' petites. On discute brièvement la germination et l'action de paroi. On attire l'attention sur les difficultés expérimentales, en particulier sur le fait que les particules de petites dimensions passent très facilement à travers les filtres. Les remarques ci-dessus peuvent être appliquées aux liquides fondus.

M. BASSIÈRE

Mécanisme de l'action solvante. Influence de la forme et de taille des molécules sur le pouvoir solvant en fonction de la température; Soolittle A. K. (Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 535-540).—
La forme de la taille des molécules d'un solvant agissent sur la capacité de solvatation de celui-ci, les molécules linéaires courtes ont un pouvoir solvant croissant avec la température, les molécules lourdes linéaires se comportant de façon opposée. Pour des molécules de même masse, la molécule compacte se comporte normalement vis-à-vis de la température, la molécule étendue de façon opposée. Certains solvants permettent ainsi de préparer des gels de substances macromoléculaires se liquéfiant à froid.

F. BOUQUET.

La pression de vapeur des solutions de gaz carbonique dans le difluorodichloro-méthane; Gordon A. R. et Mac William E. A. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 292-296). — Détermination de la pression de vapeur du système CO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (fréon), à 10° et 20°, pour des pressions allant jusqu'à 25 atmosphères. La courbe de fraction moléculaire de CO<sub>2</sub> en fonction de la pression de vapeur présente de petites déviations, positives pour de faibles concentrations en CO<sub>2</sub>, négatives à plus haute concentration. Pour une concentration donnée, la déviation devient négative par élévation de température.

Nouvelle méthode interférentielle d'étude de

la diffusion dans les liquides; CALVET E. et CHE-VALERIAS R. (J. Chim. Phys., 1946, 43, 37-53). — Les auteurs décrivent le montage optique qu'ils ont réalisé et ils indiquent les détails de sa construction. Ils utilisent deux faisceaux lumineux dont les rayons se propagent uniquement dans des plans horizontaux. Les différences de marche sont enregistrées automatiquement sur un cylindre tournant recouvert d'un papier sensible. Les auteurs ont étudié le cas d'une solution de saccharose à 2,54 % dans l'eau pure, la diffusion provoquée par la dissolution dans l'eau pure d'un cristal de saccharose et d'un cristal de ClNa. Étude comparable mais plus rapide sur la diffusion dans l'eau, du phénol, de l'urée et de l'hydroquinone. On constate que le coefficient K de l'équation de Fick est une fonction de la concentration et surtout du gradient de concentration. Ces travaux n'ont donné que des résultats qualitatifs mais ils seront poursuivis de façon quantitative afin de pouvoir apporter un terme correctif à la loi de Fick. H. RICHET.

Étude de l'hydratation des ions Na+ et Cl-; CORDIER M. (J. Chim. Phys., 1946, 43, 54-60). — Ces recherches ont été faites en étudiant l'hydrolyse du molybdotartrate d'ammonium de formule

 $[4M_0O_3, 2C_4O_6H_4.H]NH_4$ 

dans l'eau pure et dans une solution de ClNa. Ce complexe est décomposé par l'eau et ses produits d'hydrolyse sont pratiquement sans action sur la lumière polarisée alors que lui-même est très actif (25 fois plus que l'acide tartrique). On peut donc facilement suivre sa décomposition par l'eau. Les résultats obtenus montrent que dans le cas de l'hydrolyse par une solution de ClNa, celle-ci est retardée, ce que l'auteur attribue à une fixation d'eau par les ions Na+ et Cl-. Calcul des nombres d'hydratation.

H. RICHET.

Chaleurs de dilution des solutions aqueuses de l'α- et de la β-alanine à 25° C; Benesi H. A., Mason L. S. et Robinson A. L. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1755-1759). — Les mesures portent sur les concentrations comprises entre 0,001 et 1,3 m. La courbe des chaleurs de dilution en fonction de la concentration présente une inversion de signe, pour l'α-analine, comme cela a été observé pour la glycine. Il n'y a pas de relation entre la pente limite de cette courbe et les moments polaires des zwitterions de glycine, d'α- et de β-alanine. M. Bassière.

La capacité calorifique des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique; Thorvaldson T. et Balley E. C. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 51-56). — Détermination de la capacité calorifique de solutions d'acide fluorhydrique de 0,55 % à 48 %, à une température de 18° à 20°. La courbe représentant la capacité calorifique moléculaire apparente est une droite, mais les résultats obtenus par différents expérimentateurs sont très variables.

La solubilisation des colorants insolubles dans l'eau dans les solubions de savon: influence des sels ajoutés; Macbain J. W. et Green A. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1731-1736). — Mesure de la solubilisation de colorants insolubles dans l'eau

(orange OT) dans des solutions aqueuses de savons à 25°C. Alors que la teneur de la micelle en chaînes hydrocarbonées varie dans le rapport 1:1,25:1,50: 1,75 en passant du caprylate au caprate, au laurate et au myristate, la solubilisation croft disproportionnellement dans le rapport 1: 2,14: 6,48: 11,61. L'addition de HOK ou de sels de K dans les solutions de laurate de K (concentrations supérieures à N/1000) augmente beaucoup la solubilisation. La solubilisation se fait à des concentrations en savon très inférieures à celles où le savon se solubilise lui-même en particules colloïdales, mais elle croît rapidement et régulièrement avec la concentration en savon, montrant que les micelles formées aux hautes concentrations sont plus efficaces que celles formées aux faibles concentrations. Les solutions extrêmement diluées de savon stabilisent les suspensions de très fines particules de colorants (en particulier en présence d'autres sels), phénomène différant de la solubilisation. La solubilisation par un détergent non-électrique est aussi accrue par la présence de ClK, indiquant un accroissement d'association du détergent. M. BASSIÈRE.

Le facteur temps et les minima de tension interfaciale; Matthews J. (Nature, 1946, 157, 407-408). — De faibles concentrations de méthylcellulose modifient la tension superficielle eau-cyclohexane. Les courbes présentent un minimum en fonction du temps. Ceci est dû aux divers états de réarrangement des surfaces.

Effet des électrolytes sur les détersifs à cathion actif; HILL J. A. et HUNTER C. L. F. (Nature, 1946, 158, 585). — Abaissement de tension superficielle causé par l'addition de solutions de sulfate de sodium à différents composés comme le bromure de triméthylcétyle ammonium. Emploi de ce corps comme antiseptique. Des expériences sur le staphylococcus aureus montrent que l'addition de sulfate de sodium accroit ses propriétés bactéricides.

P. OLMER.

Solutions de sulfate de titane; mesure de l'indice de réfraction et de la viscosité; Hixson Arthur W. et Stetkewicz Joseph D. (Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 1009-1015).

Viscosité des solutions macromoléculaires; Conseiller Y. (C. R., 1947, 224, 828-829). — L'auteur utilise de préférence à un tube capillaire, deux lames de verre parallèles dont l'une est fixe tandis que l'autre est soumise à une force connue agissant dans son plan et dont on suit la marche au microscope. Les mesures sont limitées à des gradients de vitesse très petits de l'ordre de 10-2 à 10-5 C. G. S. Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir le mouvement est au début très rapide et c'est en décroissant qu'il atteint sa limite c'est-à-dire que la viscosité instantanée va sans cesse en croissant. Le rapport de la vitesse initiale à la vitesse de régime ne peut être mesuré avec précision, on n'a qu'un minimum qui peut être égal à 10. Le temps nécessaire pour obtenir le régime permanent est très variable: il atteint 1300 secondes pour une solution de nitrocellulose dans le nitrobenzène. Ainsi la viscosité très élevée d'une solution macromoléculaire ne préexiste pas ou du moins celle qui préexiste

n'est qu'une faible fraction de la viscosité en régime permanent. Ce fait expérimental n'est pas contenu dans les diverses théories mathématiques.

J. BASTICK.

Relations entre la pression de vapeur et la viscosité dans les méthylpolysiloxanes; Wilcock D. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 691-696). — L'auteur a isolé les méthylpolysiloxanes renfermant 7, 8, 9, 10 et 11 atomes Si, et mesuré leurs tensions de vapeur et viscosités, ainsi que celles de composés à chaîne plus courte. Des formules linéaires lient les logarithmes des pressions de vapeur et des viscosités au nombre d'atomes Si de la chaîne. La comparaison de l'énergie de vaporisation et de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux indique que l'unité d'écoulement dans les silicones polymérisées de haut poids moléculaire doit être (CH<sub>3</sub>)<sub>14</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>7</sub>. Cette unité est plus grosse que celle qui intervient dans le cas des hydrocarbures (Eyring). Puisque l'énergie d'activation du flux visqueux est plus faible pour les silicones, on conclut que les forces d'attraction entre molécules des polysiloxanes liquides sont beaucoup moindres que celles des hydrocarbures de même poids molécu-M. BASSIÈRE.

Action des solvants et de la température sur la viscosité du polysaccharide de la Mousse d'Irlande (Irish moss) et action des solvants sur sa gélification initiale; RICE F. A. H. (Canad. J. Research 1946, 24 B, 12-19). — Le polysaccharide de la mousse d'Irlande (Chondrus crispus) présente en solution diluée la relation suivante entre sa viscosité et sa concentration:

$$\eta_{sp.} = a c v + b c v^2$$

Les constantes a et b sont diminuées par addition de sels neutres à la solution aqueuse. L'élévation de la température abaisse également la viscosité. La gélification est provoquée par des concentrations différentes pour plusieurs sels neutres.

P. DEHOUVE.

Note sur les viscosités des solutions de fulmicoton dans un mélange de nitroglycérine et nitroglycol; Fensom D. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 83-87). — Mesure de la viscosité de différents types de fulmicoton dans un mélange 80=20 de nitroglycérine-nitroglycol. Les solutions se font à chaud, assez difficilement. Les résultats sont en accord avec l'équation d'Arrhenius:

$$\eta/\eta_0 = e^{kc}$$

Les valeurs de la constante k sont 1,5 fois celles obtenues avec l'acétone comme solvant.

P. DEHOUVE.

Instabilité des solutions de hauts polymères; MORRISON J. A., HOLMES J. M. et Mc Intosh R. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 179-191). — Etude des variations de viscosité de différents hauts polymères au cours du vieillissement. Cette étude a été faite, d'abord sur l'acétate de polyvinyle en solution dans le bis (chloro-2 éthyl) éther, puis a été étendue aux solutions de : acétate de polyvinyle, polystyrène, et

polyméthylacrylate de méthyle dans trois solvants: bis (chloro-2 éthyl) éther, nitrobenzène, et sulfure de bis (chlore-2 éthyle). Les résultats obtenus montrent que de petites quantités d'impuretés entraînent de grandes variations de viscosité. C'est ainsi que l'oxygene de l'air proveque une diminution de la viscosité de la solution et en même temps de la viscosité intrinsèque du polymère récupéré, ce qui suggère un abaissement de son P. M.; le fer, sous forme de sels, provoque un accroissement de la viscosité et la formation de gels. Il semble que l'oxygène dégrade les chaînes du polymère, tandis que les sels de fer provoquent un accrochement de celles-ci. La dégradation des polymères dans le bis (chloro-2 éthyl) éther est plus grande que dans les autres solvants, ce qui suggère la possibilité de réaction des impuretés avec ce solvant, avec formation de composés dégradant aussi le polymère. P. DEHOUVE.

Etude de mélanges liquides binaires chloroforme + cétone; Seguin M. (C. R., 1947, 224, 928-930). — Les anomalies importantes dans les propriétés physiques du mélange CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub> [tension de vapeur, chaleur de mélange, température d'ébullition] peuvent être expliquées par l'existence de molécules associées par un pont d'hydrogène.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \sim \begin{array}{c} \cdots \\ \text{C} \end{array} \stackrel{\text{(--)}}{\longrightarrow} \begin{array}{c} \text{(+)} \\ \text{(--)} \\ \text{C} \end{array}$$

L'étude d'autres propriétés physiques [chaleur totale de vaporisation, volume de dilution, viscosité, pouvoir diffusant des molécules en spectrographie Raman] montre des anomalies explicables par la mésomérie de l'acétone.

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3} & \stackrel{(-)}{\subset} : : O : \operatorname{et} & \operatorname{CH_3} & \stackrel{(+)}{\subset} : O : \\ \operatorname{CH_3} & \stackrel{(-)}{\subset} : O : \operatorname{et} & \operatorname{CH_3} & \stackrel{(+)}{\subset} : O : \end{array}$$

On pourrait avoir association de l'acétone sur ellemême par action électrostatique. Ses mesures de susceptibilité magnétique faites avec une précision de 0,5 % permet de conclure que le pont d'hydrogène apporte une dépréciation magnétique de 2 % pour le mélange équimoléculaire (CHCl<sub>3</sub>)–(CH<sub>3</sub>–CO–CH<sub>3</sub>). En s'éloignant de cette proportion on retrouve très vite l'additivité, le nombre des ponts d'H étant moins élevé. L'association de l'acétone sur elle-même n'apporte pas d'anomalies car les forces mises en jeu sont trop faibles.

J. BASTICK.

Azéotropes orthobares divers; Lecat M. (C. R., 1946, 222, 733-734). — Tableau de divers azéotropes orthobares. F. BOUQUET.

### ÉLECTROCHIMIE

L'équation de Poisson-Boltzmann établie à partir du transfert des quantités de mouvement; COOLIDGE A. S. et JUDA W. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 608-611). - L'équation de Poisson-Boltzmann, qui définit l'état d'équilibre des solutions d'électrolytes, est établie en admettant un état de balance entre les forces électrostatiques et la pression thermique due au mouvement brownien des ions. On fait ensuite la même hypothèse que dans l'habituelle méthode de calcul, à savoir que la force moyenne qui s'exerce sur chaque ion peut être calculée d'après le champ moyen. Avec ces approximations on peut calculer la force interionique moyenne, dans tout volume déterminé, à partir d'un tenseur force identique en forme à celui de la théorie électrostatique, sauf que ses composantes font intervenir les carrés des composantes du champ moyen, au lieu de la moyenne de leurs carrés. Dans le cas d'un problème à une dimension, tel que celui des forces dans un plan de séparation de phases, la méthode conduit immédiatement à l'équation différentielle de premier ordre qui donne le potentiel moyen. M. BASSIÈRE.

- \* Quelques effets de la pression sur les propriétés des liquides et des solutions d'électrolytes; OWEN B. B. (J. Chem. Educ., 1944, 21, 59-63, 5-1. — Développements thermodynamiques théoriques de l'hypothèse de Tamman et des équations de Tait et de Born.
- \* Sur les solutions diluées d'électrolytes; Kieland J. (J. Chem. Educ., 1940, 17, 146-148). On rend compte des phénomènes observés en tenant compte des forces de Van der Waals et des forces de

dispersion de London. Expériences sur le dipicrylaminate de sodium.

- \* Acides et bases; HALL N. F. (J. Chem. Educ., 1940, 17, 124-128). Exposé d'ensemble de la question d'un point de vue théorique. Théorie de Lowry, de Lewis, de Usanovitch.
- \* Acides, bases et constituants des complexes; Schwarzenbach G. (Schweiz. Chem. Zig, 1945, 28, 181-188). — Conférence sur les conceptions modernes des acides et des bases et sur la formation des ions complexes basiques et acides.
- \* Les réactions acido-basiques dans les solvants qui ne sont pas des donneurs de protons; MAC REYNOLFS J. P. (J. Chem. Educ., 1940, 47, 116-119). Les réactions caractéristiques des acides et des bases se produisent dans des solvants tels que SO<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>. Quelques théories récentes sur ces phénomènes sont exposés rapidement.
- \* Théorie des acides et des bases en chimie analytique; HAMMETT L. P. (J. Chem. Educ., 1940, 17, 131-132). Application de la théorie à la dissociation électrolytique, aux indicateurs colorés, et aux tampons.

La conductivité électrique du chlorure thalleux dans les solutions d'eau-éthylglycol; Garret A. B., Vellenga S. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 225-228). — La conductivité équivalente de CITI à diverses concentrations a été déterminée dans des mélanges en proportions variées. Le calcul de la

constante de dissociation montre une augmentation avec la concentratoin dont plusieurs explications sont données.

L. SAVIDAN.

L'activité de l'acide 1-n-dodécanesulfonique dans les solutions aqueuses; Walton H. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1180-1182). — Mesure de f. e. m. et calcul des activités des solutions aqueuses de l'acide 1-n-dodécanesulfonique, à 25° et 0° C; en présence de NO<sub>3</sub>K. La formation des micelles est favorisée par une baisse de température et une augmentation de force ionique. Les activités à 0° C ne sont pas en accord avec celles déduites de l'abaissement du point de congélation. On donne le produit de solubilité du sel mercureux à 25° C.

M. BASSIÈRE.

L'activité de l'acide chlorhydrique en solution dans l'acide 1-n-dodécanesulfonique; Walton H. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1182-1184). — Mesure des f. e. m. et calcul des activités des solutions de ClH dans l'acide 1-n-dodécanesulfonique. La courbe activité-concentration a la forme caractéristique des électrolytes colloïdaux. Evaluation du rapport des activités des ions des deux acides. L'addition d'un sel neutre accroît l'activité de ClH. Ceci est interprété comme un déplacement d'ion H des micelles colloïdales. On calcule, à partir de cet effet, le nombre d'ions H liés aux micelles. M. BASSIÈRE.

Sur les conditions déquilibre des électrodes à sulfates insolubles; QUENTIN M<sup>11e</sup> M. (C. R., 1947, 224, 742-745). — L'activité des ions  $SO_2^{--}$  en solution aqueuse peut être déterminée à l'aide d'une électrode  $Hg/SO_4Hg_2$  si la solution est acide et ne contient pas d'ions  $Cl^-$  ou à l'aide de l'électrode  $Hg-Pb/SO_4Pb$  si la solution est alcaline, neutre ou acide de pH > 2.

J. BASTICK

Sur le potentiel de l'électrode peroxyde-hydroxyde de Ni; Haïssinsky M. et Quesney M. (C. R., 1947, 224, 831-833). — Les auteurs ont déjà montré (C. R., 1946, p. 223-792) que la loi de variation du potentiel de la formation électrolytique du peroxyde de Ni dépendait de la nature de l'anode. Pour interpréter ce résultat il fallait vérifier si le potentiel d'équilibre de l'électrode  $\text{NiO}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$  (avec x > 1) varie réellement suivant l'équation:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln(OH) = E'_0 - 0.057 \text{ pH}$$
 (I)

Une série d'électrodes de peroxyde plongées dans des solutions de pH déterminé et contenant Ni(OH)<sub>2</sub> en suspension a permis d'établir que le potentiel d'équilibre varie linéairement avec le pH suivant l'équation

$$E = E'_0 - 0,087 \ pH = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln [(OH)^-]^3$$
 (2)

nettement différente de (1). Les courbes représentant le potentiel de transformation de Ni(OH)<sub>2</sub> en peroxyde sur une anode par oxydation d'une anode de Ni en l'absence de composés de Ni dans l'électrolyte sont des droites parallèles à (2).

J. BASTICK.

Études fondamentales avec l'électrode à goutte

de mercure, IV. Modification empirique de l'équation de Ilkovic; LINGANE J. J. et LOVERIDGE B. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 395-397). — La quantité idCmal1/6, constante de courant de diffusion, qui intervient dans l'équation de Ilkovic, mesurée dans le cas de l'ion Pb dans des solutions de CIK, diminue d'environ 6 % lorsque la vitesse de flux du mercure m passe de 0,9 à 6,2 mg/s, et que t passe de 8,9 à 1,3 s, si l'on prend pour α la valeur théorique 2/3. La constante de courant de diffusion reste au contraire bien constante dans les mêmes larges limites de variation des constantes capillaires, si l'on prend pour α la valeur 0,64. Il est probable que cette valeur 0,64 est généralement applicable à tous les cas, mais ceci demande confirmation. M. BASSIÈRE.

Comportement des hypochlorites et des N-chloroamines à l'électrode à goutte de mercure; Heller K. et Jenkins E. N. (Nature, 1946, 158, 706). — Les solutions d'hypochlorite de sodium et de chloramine T (N-chloro p-toluène sulfonamide de sodium) sont réduites pour des pH compris entre 3,6 et 11 et des concentrations de 0,001 à 0,01 N. L'électro-réduction irréversible de chacun de ces composés fait intervenir 2 électrons par molécule. Examen polarographique de la réduction de ces composés par l'arsenite et des produits de réaction avec le chlorure d'ammonium.

P. OLMER

Influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte véhicule sur le courant de diffusion polarographique; Collenberg O. et Scholander A. (Nature, 1946, 158, 449-450). — Etude polarographique de différents systèmes dans lesquels on fait varier la nature ou la concentration c de l'électrolyte véhicule ainsi que la concentration x du métal. Pour les mesures à x constant, c variable, on trouve une relation linéaire entre le courant de diffusion  $i_d$  et c qu'on peut exprimer par:

$$i_d = k(-a.c.+b),$$

a et b étant des constantes. Pour les mesures où le rapport x/c=p reste constant, on trouve pour  $i_d$  une loi de variation parabolique avec c de la forme  $i_d=k(-a.c+b).c.p.$  Importance pour les mesures polarographiques.

Sur le potentiel d'oxydo-réduction dans les solutions complexes: étude de quelques complexes ferriques; Bézier D. (J. Chim. Phys., 1944, 41, 100-112). — Dans le cas des complexes ferriques étudiés - sulfurique, chlorhydrique, thiocyanique, oxalique -- l'ion complexe influe lui-même sur la valeur du potentiel d'oxydo-réduction et l'ion métallique faible cesse d'avoir aucune influence sur cette valeur, si sa concentration est assez faible. On est arrivé à cette conclusion en construisant les courbes de variation du potentiel correspondant aux expériences suivantes: addition aux solutions ferriques d'ions complexants en quantités croissantes, dilution des solutions contenant le complexe, variation du pH dans des solutions de complexes pratiquement Y. MENAGER. exemptes d'ions ferreux.

Une relation entre les potentiels d'oxydoréduction des quinones et les énergies de résonance des quinones et des hydroquinones; Berliner E. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 49-51). — On calcule à partir des chaleurs de combustion données par la littérature, la différence entre les énergies de résonance des quinones et des hydroquinones correspondantes. On montre ensuite expérimentalement qu'il y a proportionalité entre la différence des énergies de résonance ainsi calculée et le potentiel d'oxydoréduction de la quinone. M. BASSIÈRE.

\* La production de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse de l'eau; Bowen C. E. (J. Instrelectr. Engrs, London, 1943, 90, 474-485). — Après avoir rappelé le mécanisme chimique de l'électrolyse de l'eau, examen des différents facteurs qui influent pratiquement sur le rendement de l'opération. Description et caractéristiques de quelques équipements modernes d'électrolyse. Utilisation des gaz obtenus.

Mécanisme de formation anodique des percarbonates et des perborates; Haïssinsky M. et Cot-TIN M. (C. R., 1947, 224, 392-394). -- Glasstone et Hickling ont développé une théorie des oxydations électrolytiques suivant laquelle ces processus se produiraient très souvent par formation intermédiaire d'eau oxygénée à l'anode. Les auteurs soumettent à l'électrolyse deux solutions saturées de CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub>. A l'une d'elles on ajoutait 3 gouttes de  $O_2H_2$  à 40 volumes. La transformation du CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> en percarbonate était suivie par des mesures colorimétriques à l'aide de (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ti. La même étude a été faite avec le borax. Les résultats ont montré que O2H2 loin de favoriser l'oxydation anodique agit plutôt comme inhibiteur. Il semble donc très improbable que la formation anodique de O2H2 soit un stade intermédiaire dans la préparation électrolytique des percarbonates et des perborates. J. BASTICK.

Contribution à l'étude du zingage électrolytique brillant en solution cyanurée additionnée de sulfure de sodium; Ballay M. et Vogt P. (Métaux et corrosion, 1946, 21, 89-91). — Un bain de zingage cyanuré établi avec des produits chimiques très purs de sorte qu'il ne contienne pas de métaux lourds ne donne pas de dépôt brillant. Ce même bain additionné de 2 g/l de sulfure de sodium cristallisé donne des pots brillants. L'action principale du sulfure n'est pas de précipiter les métaux lourds agissant comme impuretés dans l'électrolyte. Il y aurait formation de sulfure colloïdal contribuant à donner des cathodes brillantes. Le sulfure de sodium seul ne paraît pas s'être montré un brillanteur aussi efficace que certaines additions organiques.

- \* Comment économiser les produits utilisés en galvanoplastie; RASKIN J. A. (Metal Industr., London, 1943, 63, 186-188). Réduction de la consommation des produits servant au nettoyage, au dégraissage et au décapage et récupération de ces produits. Etude des causes des pertes d'électrolyte. Contamination, décomposition et purification des électrolytes. Mesures destinées à réduire le nombre des rebuts.
- \* Les impuretés dans les bains de nickelage; Gros H. (Galvano, 1945, 14, 11-12). — Présence de

Cu, de Fe, de Zn, de Pb et d'autres métaux. Caractères du dépôt. Manière de déceler l'impureté et de l'éliminer.

- \* La conduite du bain de chrome en présence d'impuretés; DE VAULCHIER (Galvano, 1945, 14, 12-14). Effets recherchés dans le chromage, effet décoratif et effet de protection. Procédés à suivre dans le cas où l'on utilise un bain fatigué. Procédés chimiques et physico-chimiques, influence de la tension, de la densité de courant, de la concentration de la température, etc., et procédés mécaniques, distance des électrodes, anodes de complément, coup de courant au moment de la mise de la pièce au bain, etc.
- \* Le cuivrage électrolytique au sel de Seignette; Graham A. K. et Read H. J. (Metal Industr., London, 1942, 60, 179-182). Bains de cuivrage électrolytique à base de cyanure et de tartrate. Constitution des bains; fonction des constituants; conditions opératoires; entretien et contrôle; anodes. Préparation du métal. Essais des dépôts.
- \* Dégraissage électrolytique. Phénomènes observés dans les solutions de silicates alcalins; LIDDIARD P. D. (Metal Industr., London, 1944, 65, 210-211). Etude des phénomènes observés dans le dégraissage électrolytique par les silicates alcalins, permettant d'obtenir le maximum de résultats de cette opération.

Propriétés de la couche électrique double à la surface du mercure. II. Influence de la fréquence sur la capacité et la résistance d'électrodes idéales polarisées; GRAHAME D. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 301-310). — Des considérations théoriques montrent que l'influence de la fréquence sur la capacité et la résistance d'une électrode de mercure propre, idéalement polarisée, doit être négligeable. Les études expérimentales confirment cette conclusion. Il n'y a pas de palier dans la formation de la couche double, même lorsque des ions à action superficielle sont présents. Avec une surface de mercure recouverte d'alcool octylique, la capacité et la résistance varient de manière complexe, que l'on explique en admettant que l'alcool octylique forme une couche dont la résistance dépend du potentiel. On attire l'attention sur le fait qu'il peut s'introduire des erreurs importantes, dans les mesures de capacité et de résistance, lorsque la résistance de chaque élément de la surface par rapport à l'électrode de référence n'est pas la même. Pour une surface de mercure propre polarisée, la résistance de polarisation de la couche double est nulle, aux erreurs d'expérience près.

M. BASSIÈRE.

La mesure du potentiel à l'interface entre la silice vitreuse et l'eau pure; Woold L. A. (J. Amer Chem. Soc., 1946, 68, 437-441). — On décrit un appareil dans lequel il n'entre que de la silice et du Pt, et qui permet la mesure du potentiel d'écoulement avec de l'eau très pure. On mesure les potentiels  $\zeta$  des solutions de CIK dans l'eau très pure, et en déduit le potentiel  $\zeta$  de l'eau très pure en contact avec la silice vitreuse: — 170 mV environ.

M. BASSIÈRE.

\* Mesures directes de conductibilité aux frontières d'électrophorèse; Lagercrantz C. (Ark. Kemi. Min. Geol. A., 1945, 19, 1-21). — Anomalies présentées par le gradient de potentiel dans une électrophorèse. Description d'un appareillage spécial du tube d'électrophorèse des électrodes, du montage électrique. Mesures faites sur des colloïdes « homo-

gènes » et sur des systèmes hétérogènes (sérums). Résultats et mobilités pour la frontière remontant le courant et pour celle le redescendant. Effet de la viscosité et de la concentration sur les mobilités. Le désaccord entre les deux mesures est en partie expliqué.

### MÉTAUX, ALLIAGES, SOLUTIONS SOLIDES

- \* L'organisation de la recherche métallurgique; Seligman R. (Engineering, 1945, 160, 45-46). - Recherches dans les écoles polytechniques, à la division métallurgique des laboratoires nationaux de physique, par les établissements métallurgiques des différents départements du gouvernement et spécialement de la guerre. — In. (*Ibid.*, 1945, **160**, 65). recherches. Comment sont fixés les travaux qu'ils ont à poursuivre et les relations entre eux. - ID. (Ibid., 1945, 160, 84-85). — Nécessité d'une coordination entre les organismes de recherche afin d'éviter les travaux en double et un gaspillage inutile d'efforts. Proposition ed création d'un conseil de recherche métallurgique, ses attributions et ses tâches. - ID. (Ibid., 1945, 160, 104). — Nécessité d'une inspection continue des installations métallurgiques et des équipements des différents laboratoires de rechercne. Laboratoires et chercheurs voudront-ils se plier à une discipline commune sous l'égide du conseil de recherches métallurgiques et en subir le contrôle?
- \* Grillage chlorurant; Downie C. C. (Mining Mag., London, 1945, 72, 337-340). Utilisation des tours de condensation pour le grillage des pyrites et d'autres minerais. Améliorations des fours à griller, élimination des fumées acides.

Imprégnation des pièces poreuses en fonderie; DEBECQ A. (Chimie Industrie, 1946, 56, 114). — L'imprégnation au silicate de sodium (38°-40° B) des pièces poreuses permet de les usiner après traitement.

- \* Le problème des métaux de haute pureté; Chaudron G. (Tech. mod., 1945, 37, 137-145). La définition du terme « métal de haute pureté » doit être rattachée intimement aux propriétés du métal obtenu, susceptibles d'être très fortement influencées par les moindres traces d'impuretés. Méthodes d'élaboration de plusieurs métaux très purs : Al, Mg, Ca, Gl, Pt, Fe, Cu. Préparation de nouveaux alliages.
- \* Fabrication du magnésium à partir de la dolomie (*Métal Industr.*, London, 1943, **63**, 168). Enumération des différentes méthodes mises au point par le Bureau des Mines des Etats-Unis.
- \* Extraction du magnésium de la dolomie. Usine de production par le procédé au ferrosilicium; Mayer A. (Metal Industr., London, 1944, 65, 306-308). Comme suite aux recherches canadiennes sur ce nouveau procédé d'obtention de Mg, une usine a été montée aux Etats-Unis. Description du procédé et des installations.
  - \* Fusion et raffinage du magnésium. Méthodes

générales. Types de magnésium. Caractéristiques des fondants; Nelson C. E. (Metal Industr., London, 1944, 65, 242-244). — Méthodes utilisées aux Etats-Unis. Etude détaillée des fondants en vue de rendre leur utilisation plus efficace.

- \* L'industrie mondiale de l'aluminium; An-Méthode de contrôle des différents organismes de recherches. Comment sont fixés les travaux qu'ils ont à poursuivre et les relations entre eux. Id. (Ibid., 1945, 160, 84-85). Nécessité d'une coordination entre les organismes de recherche afin d'éviter les travaux en double et un gaspillage inutile d'efforts.

  Proposition ed création d'un conseil de recherche métallurgique, ses attributions et ses tâches. Id.

  \* L'industrie mondiale de l'aluminium; Anderson R. J. (Mining Mag., London, 1941, 64, 285-292). Rappel des progrès de la production et de la consommation. Les principaux gisements de bauxite production: cryolithe ou spath-fluor, combustible, coke, chaux, soude, production des fluorures et gisements. Consommation d'électricité. Les grandes usines de production, capacité de production.
  - \* Traitement thermique de l'aluminium. Four construit pour une marche continue. (Metal Industr., London, 1944, 65, 135-136). Four automatique pour traitement thermique. Contrôle de la température. Gicleurs servant à régulariser la trempe.
  - \* Forme sous laquelle on rencontre l'indium; dureté de ce métal; Mac Lellan R. D. (Amer. Miner., 1945, 30, 635-638). In est généralement associé aux minerais de Pb. Concentration de In au cours du traitement. Propriétés physiques et cristallographiques. Caractères de sa dureté, la plus faible de tous les métaux ou alliages, inférieure à celle du talc. Mesures effectuées soit au scléromètre, soit à la bille Brinell.
  - \* L'indium; préparation, utilisation; More C. (Métatturgie, Paris, 1945, 77, 9). Préparation, propriétés et applications de ce métal rare; son alliage avec Au se soude très bien au verre; excellent protecteur contre l'usure et la corrosion.
  - \* Manganèse électrolytique. Production commerciale. Usages. Alliages présents et futurs; DEAN R. S. (Metal Industr., London, 1944, 65, 178-180). Réduction du minerai en MnO. Détails sur l'électrolyte. Purification de l'électrolyte par SH<sub>2</sub> précipitant les métaux lourds. Cathode et anode utilisées. Récupération de Mn.
  - \* Métaux réfractaires; métallurgie et utilisation; GOETZEL C. G. (Mining Metallurg., 1944, 25, 373-375). W, Mo, Ta: métaux réfractaires. Carbures métalliques réfractaires. Propriétés mécaniques améliorées par l'adjonction d'autres métaux. Applications dans l'industrie électrique.
  - \* Production du molybdène au Canada; Chubb W. F. (*Metal Industr.*, London, 1942, **60**, 236-237). Gisements de molybdène et méthodes de production.

- \* Métallurgie du tungstène et du molybdène; Sykes W. P. (J. Chem. Educ., 1940, 17, 190-192). — Procédés appliqués pour obtenir des fils de W.
- \* Répartition de l'uranium; (Mining J., 1945, 225, 777-778). U n'est pas un élément rare, on estime qu'il constitue 0,008 % de la croûte terrestre, c'est le 25° élément par ordre d'abondance, il est deux fois plus abondant que Zn et quatre fois plus que Pb. Principaux pays producteurs.
- \* Applications industrielles de l'uranium; (Times Trade Engng, 1945, 57, 11). Principaux gisements; méthodes de traitement du minerai. Emplois comme addition (0,1 à 0,2 %) dans les aciers rapides; coloration du verre et des matières céramiques.
- \* Poudre de cuivre. Dépôts électrolytiques de fins flocons dans un électrolyte à base de sulfate acide; Osborn W. H. et Tuwiner S. B. (Metal Industr., London, 1944, 65, 138-139). Anciennes méthodes de raffinage. Travail expérimental. Oxydation des huiles. Pellicule huileuse recouvrant la cathode. Description d'une installation semi-industrielle.
- \* Récupération de l'argent des précipités d'argent par la méthode de fusion; DOWNIE C. C. (Mining J., 1945, 225, 660-661). Procédé de récupération de l'Ag, sans utiliser le procédé de coupellation, lorsqu'il n'y a pas de minerai de Pb.
- \* L'or; Annan R. (Chem. Industr., London, 1941, 60, 318-321). Historique des découvertes et des procédés d'extraction. Les principales exploitations actuelles.
- \* La guerre et l'or; White Merril C. (Engng. Mining J., mai 1945), 146, 86-89). Production d'or en Californie pendant la guerre 1914-18. La situation créée avant et pendant la présente guerre. Prix et pouvoir d'achat.
- \* L'importance industrielle des métaux de la mine du platine; Carter F. E. (Mining Metallurg., 1944, 25, 544-545). Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os. Gisements et production. Alliages utilisés à cause de leur ductibilité et de leur haute résistivité électrique. Résistance aux acides et aux agents corrosifs en général. Autres usages de ces métaux.
- \* La diffusion dans les métaux et alliages. Processus probables. Goefficient de diffusion. Recherches futures; (Metal Industr., London, 1944, 65, 218). Le mécanisme de la diffusion des atomes dans les alliages. Facteurs dont dépend le coefficient de diffusion.

Les aciers inoxydables français; Grenier C. (Chimie Industrie, 1946, 56, 456-462).

\* Le phosphore dans la métallurgie; Sisco F. T. (Mining Melallurgi, 1944, 25, 491). — P considéré jusqu'ici comme un élément nuisible dans la fabrication de l'acier peut, dans certaines conditions, augmenter la résistance à la traction et à la flexion des aciers à faible teneur en carbone.

Les aciers de remplacement; Sourdillon A. (Rev. Métallurgie, 1945, 42, 295-304).— L'auteur expose la situation pendant les années d'occupation, compare les propriétés des aciers de remplacement et indique les recherches effectuées principalement sur l'élaboration des aciers.

C. BÉCUE.

- \* Les laitiers dans l'élaboration des fers et des aciers; Grenier G. (Rev. Indusir. minér. (comptes rendus), 1945, nº 500, 93-98). Cinquième et dernière partie d'une étude sur les laitiers dans les fours Martin basiques, les laitiers de fours à arc basique, les laitiers du four à induction à basse fréquence, enfin, les laitiers des fours à creusets. Nombreux tableaux d'analyse.
- \* Le contrôle du soufflage dans les convertisseurs Tropenas par observation spectroscopique directe; Jazwinski S. T. (Engineering, 1945, 160, 441). On observe dans la flamme du convertisseur l'excitation de quelques raies du spectre, moins prononcées toutefois que dans l'excitation par l'arc. L'observation du spectre permet de constater la disparition de certains constituants du bain. Modification successive du spectre pendant le soufflage. Celui-ci est terminé quand les bandes rouges, vertes et, le cas échéant, bleues, disparaissent entièrement.
- \* La fabrication de l'acier d'après le procédé Perrin; Yaneske B. (Engineering, 1940, 150, 399-400). Essais concernant la méthode par addition de ferro-manganèse. Essai n° P 85: déphosphorisation de deux charges de convertisseur Bessemer, puis addition de Mn dans les poches de coulée et de Si dans les lingotières. Essai n° P 100: comme l'essai n° P 85 mais sans addition de Si. Installations exigées par le procédé Perrin, méthode opératoire.
- \* Etude chimique de la combinaison de certains métalloïdes dans les alliages ferreux; Hochmann J. (Bull. Cerc. Métaux, 1945, 4, 157-199). Etude et discussion de certaines méthodes chimiques permettant de déterminer la nature des combinaisons de C, N, S et P avec Fe et les principaux métaux d'alliage. Influence de divers composés définis sur les propriétés des aciers.
- \* Alliages cuivre-zinc. Microstructure. Propriétés. Influence des éléments ajoutés; (Meial Industr., London, 1944, 65, 308). — La coulée en coquille. Chaque phase est une solution solide. Etude de la cristallisation. Variation des propriétés mécaniques.
- \* Bronze d'aluminium. Alliage. Fusion. Désoxydation. Coulée; Brace A. W. (Metal Industr., London, 1944, 65, 194-195). Composition des alliages et influence des éléments utilisés sur les propriétés. Discussion des conditions de coulée.
- \* Le dégazage des alliages d'aluminium. Procédé de double fusion. Fondant gazeux. Utilisation de sels comme fondants; WARD R. E. (Metal

Industr., London, 1944, 65, 90). — Fours construits de façon à ce que les gaz de combustion n'entrent pas en contact direct avec le métal. Introduction de N<sub>2</sub> pour l'élimination de H<sub>2</sub>. Utilisation des chlorures d'Al et de Zn.

- \* Alliages de magnésium. Leurs applications dans l'aviation et les industries alliées; Goddans G. (Metal Industr., London, 1944, 65, 184). Historique rapide de l'industrie de Mg. Conditions que doivent remplir les futurs alliages de Mg pour pouvoir être utilisés sur une vaste échelle.
- \* Le cuivre au glucinium: résumé de ses propriétés; Yarham E. R. (Iron Age, 1945, 155, 63-67). Propriétés mécaniques et physiques, il s'agit de Cu + 2,00 à 2,50 % de Gl; l'addition supplémentaire de Ni par exemple 2 %, améliore certaines propriétés. Divers emplois de ces alliages entre autres fabrication d'outils: ciseaux, burins, forets, marteaux, etc., qui, au travail, ne produisent pas d'étincelles, d'où leur emploi dans les fabriques de munitions, les raffineries d'huile, etc. Nombreuses indications sur les traitements thermiques.
- \* Agglomération par frittage; Saunders H. L. et Tress H. J. (Iron Coal Trades Rev., 1945, 151, 461-464). Différence de structure entre le minerai brut et le minerai aggloméré par frittage. Celui-ci est plus facile à réduire, d'où une économie de combustible. Procédés employés, porosité obtenue suivant la température; relation entre le C et le minerai. Id. (Ibid., 1945, 151, 513-516). Variations de la densité, mode de chauffage. Préparations préliminaires en vue d'obtenir des minerais bruts homogènes (grosseur et humidité). Principaux minerais utilisés. Conclusions.
- \* Polissage électrolytique des métaux; Wernick S. (Metal Industr., London, 1943, 63, 377-380).

   Théorie du polissage électrolytique. Application aux aciers inoxydables, à Ni et à Al.
- \* Le polissage électrolytique de l'argent; GILBERTSON L. I. et FORTNER O. M. (Metal Industr., London, 1943, 63, 218-219). Résultats d'un travail expérimental visant à déterminer les conditions opératoires optima. Description de l'appareillage utilisé. Effets de la concentration des ions CN libres. Influence de la température et de l'agitation de l'électrolyte.

Étude de l'hypothèse de Pauling sur les liaisons interatomiques dans les métaux; NIESSEN K. F. (Physica, 1941, 8, 377-386). — Application des hypothèses de Pauling concernant les liaisons à l'intérieur des métaux au cas du nickel. Etude au point de Curie.

P. CLÉMENT.

Phénomènes d'anisotropie magnétiques de l'alliage fer-nickel laminé à froid; Rathenau G. W. et Snoek J. L. (Physica, 1941, p. 555). — Des alliages fer-nickel contenant plus de 30 % de nickel présentent à l'analyse aux rayons X un état pseudo unicristallin après un laminage à froid suivi d'une recristallisation à température élevée. Après un nou-

veau laminage à froid dans la même direction ou dans une direction à 90°, la substance présente une forte anisotropie. Expérience tendant à montrer que la structure quadratique supposée par Wassermann G. n'est pas responsable de l'anisotropie axiale observée. L'anisotropie magnétique est maximum pour un pourcentage de 40 à 50 % de nickel alors que le facteur d'hystérésis pour la démagnétisation tend vers zéro. Comparaison de l'anisotropie cubique de l'alliage avec celle obtenue après l'avoir recuit à 600° C. Les résultats obtenus sur les effets magnétostricteurs montrent que, par suite d'un laminage à froid, l'alliage ne subit aucun changement sauf dans son anisotropie magnétique. Après application d'un effort sur l'alliage, on observe une orientation préférentielle du plan de laminage perpendiculairement à la direction de P. CLÉMENT.

Recristallisation des alliages nickel-fer après laminage; Custers J. F. H. et Rathenau G. W.) (Physica, 1941, p. 759-770). — 1° Après laminage, des feuilles d'aluminium polycristallisées recristallisent avec une texture déformée tandis que des feuilles fernickel recristallisent dans le système cubique. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'on retrouve des cristaux dans le système cubique après laminage dans le cas du cuivre et du fer-nickel et non dans le cas du cuivre. Les différences dans la déformation de la texture sont dues aux différences du mécanisme de glissement. 2º Par addition de certaines substances en petite quantité, on peut empêcher le fer-nickel et le cuivre de recristalliser dans le système cubique. On montre que l'addition de phosphore au fer-nickel n'affecte pas le mécanisme de glissement, mais le procédé de cristallisation lui-même, puisque des germes cubiques sont présents dans la texture laminée des échantillons contenant du phosphore. 3º Le système de recristallisation du fer-nickel lui-même dépend de la température. 4º En faisant recristalliser du fer-nickel et du cuivre à haute température, l'orientation est cubique bien que la majorité des cristaux déformés possèdent des orientations différentes. P. CLÉMENT.

Réflection (111) du nickel recristallisé après laminage; CUSTERS J. F. H. (Physica, 1941, p. 771-788). — 1° On étudie aux rayons X la structure du fer au nickel (48 % de nickel) après laminage et recuit afin de mieux comprendre le mécanisme des réflections appelées (111) qui ont des orientations différentes des orientations cubiques prédominantes.

2º On trouve que dans une feuille même laminée, la structure est en partie cristalline, ce qui concorde avec les observations faites par ailleurs. 3º Après avoir recuit des fragments de cristaux à structure non cubique à des températures inférieures à 900° C, on ne peut leur attribuer la structure cristalline associée donnée par Sachs et Spretnak, mais on peut donner à ces fragments de cristaux (Z) une structure cristalline associée possédant une direction ayant tourné de 8º autour d'un axe normal au plan (111) d'association. 4º La structure de recristallisation de très minces feuilles de fer-nickel, diffère de la structure cubique et est formée de fragments Z de cristaux cubiques. 5º Après recristallisation à 1100° C on trouve une autre sorte de fragments cristallins ne possédant pas une orientation cubique, mais une structure associée

ayant un plan octaédrique en commun avec l'orientation cubique. 6° On peut expliquer la structure laminaire de l'alliage au moyen de l'orientation Z mentionnée. 7° Après laminage de l'alliage, la structure intérieure est différente de la structure extérieure, de même qu'après recristallisation.

P. CLÉMENT.

- \* La microradiométallographie; TRILLAT J. J. (Rev. Alumin., 1945, 22, 44-53). Principe de la microradiographie. Appareillage nécessaire et choix des longueurs d'onde. Etude de quelques alliages (légers pour la plupart) au moyen de la microradiographie. Les résultats les plus intéressants sont obtenus dans les cas où les éléments de l'alliage ont des poids atomiques très différents.
- \* Radiographie industrielle. Examen non destructif au moyen des rayons gamma (Auto. Engr., 1945, 35, 415-417). Conditions d'utilisation d'une source constituée par une certaine quantité de radium. Technique et appareillage rappelant ceux correspondant à l'emploi des rayons X.

Transformation alpha-gamma dans les alliages fer-carbone; Wrazej W. J. (Nature, 1946, 158, 308). — Des expériences basées sur l'analyse microscopique et l'analyse aux rayons X d'alliages trempés hypo- et hypereutectoïdes mettent en évidence trois pseudo-pháses austénitiques distinctes, γG, γS et γE. Dans le fer pur on a seulement l'austénite γG. Dans les aciers hypoeutectoïdes, les grains d'austénite γS sont enchevêtrées avec des plaquettes d'austénite γG, alors que dans les aciers hypereutectoïdes, les grains d'austénite γS sont enchevêtrées de plaquettes d'austénite γE. Composition de ces pseudo-phases. Position des atomes de carbone, production de ferrite et de martensite.

\* La solubilité du bismuth dans le magnésium; Vosskuehler H. (Metallwirtsch. Metallwiss., 1943, 22, 545-547). — Rappel des travaux antérieurs. Détermination des limites de phases dans le domaine des cristaux mixtes. Etablissement des courbes isothermes de conductibilité électrique. Température et c d'équilibre dans le domaine précité.

Étude àux rayons X du revenu spontané dans le cuivre; MILLER J. L., BANNISTER L. C. et HINDE R. M. (Nature, 1946, 158, 705-706). — Modifications des diagrammes de rayons X donnés par des échantillons de Cu filés. Sur les anneaux de Debye-Scherrer apparaissent après 6 à 8 jours des taches bien définies qui se multiplient, et au bout de 24 jours, les anneaux deviennent discontinus. Influence des impuretés sur la vitesse du revenu spontané. Examen d'un échantillon très pur, à 0,0055 % d'impuretés, et d'un autre à 0,0249 % d'impuretés.

P. OLMER.

\* Équipement pour traitement thermique pour aciers alliés (Engineering, 1944, 158, 407. — Description de l'installation pour traitement thermique d'aciers en barres exécutée par » The Incandescent Heat Company, Smethwick », comprenant

fours, bacs pour trempe à l'huile et à l'eau, plateformes et machine de chargement.

- \* Le traitement thermique de l'acier 18-8 dans des bains de sels; Whitcomb K. (Iron Age, 1945, 155, 48-52). L'usine de la Ryan Aeronautical Co fabrique des tuyauteries à partir de bandes d'acier cintrées et soudées, en acier 18-8, avec addition de Cb ou de Ti. Des comparaisons entre diverses sortes de bains salins, chauffés électriquement par effet Joule, ont conduit à l'emploi de carbonate de sodium pur, donnant des résultats plus satisfaisants que Cl<sub>2</sub>Ba ou autres sels. L'immersion dans CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> termine un traitement thermique non indiqué; durée d'immersion 5 minutes. Ce sel fondu ne donne pas de fumée jusqu'à 925° C; il en donne un peu à 940° C et une quantité beaucoup trop forte à 950° C,
- \* Le durcissement superficiel de l'acier. Quelques notes sur les matériaux courants et les méthodes de préparation; Taylor D. (Aulo. Engr. 1945, 35, 401-404). Durcissement superficiel des aciers par traitement aux cyanures, cémentation ordinaire ou gazeuse, nitruration, trempe à la flamme ou par courants de haute fréquence, chromage électrolytique; couches apportées par soudage ou par pulvérisation au pistolet.
- \* Tensions internes dans les tubes en acier centrifugé; CAILLAUD J. (C. R., Paris, 1945, 220, 776-778). Expériences avec des tubes en acier Cr-Mo et mesures quantitatives par la méthode classique du forage. Courbes représentant pour tout point pris dans l'épaisseur du tube et défini par sa distance r à l'axe, les trois contraintes trirectangulaires, longitudinale, tangentielle, et radiale (après un recuit à 825° C suivi d'un refroidissement à l'air et pour un tube trempé à 875° C dans l'eau, revenu à 550° C et refroidi à l'air.
- \* Sur la fragilité de l'acier au chrome en fonction du revenu. Influence du phosphore et du manganèse; Zoja R. (Ricerca Sci., 1943, 10-11-12, 445-451). Indication d'un moyen permettant d'évaluer quantitativement l'influence du phosphore et du manganèse sur la résilience d'un acier au chrome en éliminant l'influence concomitante du revenu.

La déformation plastique des métaux non cubiques par chauffage et refroidissement; BOAS W. et Honeycombe R. W. K. (Proc. Roy. Soc. London, 1946, 186, 57-71). — Les métaux en expérience sont soumis à un traitement thermique consistant en une série de cycles entre 30 et 150° C. Pour Zn, Cd et Sn (hexagonaux), après un petit nombre de cycles, il y a une déformation plastique marquée, qui croît avec le nombre de cycles. Le Pb (cubique) ne présente pas ce phénomène. L'étude micrographique que cette déformation est due à l'anisotropie de la dilatation thermique des cristaux non cubiques. La persistance des distorsions réticulaires est mise en évidence par les rayons X et par des recristallisations après traitement cyclique. Dans certains métaux, il y a des migrations, à la surface des grains, associées à la défromation. Comme conséquence de ces phénomènes on note : la difficulté qu'il y a à obtenir Zn ou Cd exempts de tensions; l'importance de ces déformations pour des alliages de paliers, qui décrivent des cycles analogues. La différence de comportement est particulièrement nette pour certains alliages à base de Snou de Pb.

M. BASSIÈRE.

Principe d'une méthode pour l'obtention rapide des surstructures. Application aux alliages du type Pt-Fe; Weil L. (C. R., 1947, 224, 923-925). — L'auteur montre que le temps de relaxation n'apparait plus comme une constante pour un alliage déterminé. Ces résultats ont été acquis sur un alliage Fe-Pt obtenu par réduction de Pt(CN)<sub>4</sub> K<sub>2</sub>. La poudre de Pt-Fe (et aussi Pt-Co) a été comprimée et frittée par chauffage dans l'hydrogène au-dessus du point d'établissement de l'ordre θ.

Ordre et désordre dans les arrangements d'un petit nombre d'atomes; Fokker A. D. (Physica, 1941, 8, 109-132). — On définit les arrangeemnts de réseaux linéaires ayant la composition AB au moyen de deux paramètres de désordre u et  $\eta$ , (u étant un paramètre d'échange et  $\eta$  un paramètre d'équivoisinage). Ces paramètres se rattachent au degré d'ordre pour des grandes distances, suivant la théorie de Bragg et William, au degré d'ordre local d'après Bethe, à la mesure du désordre faite par Borelius et à l'énergie de la configuration. Évaluation des fréquences  $W(u, \eta)$  dans le cas d'arrangements pour lesquels u et  $\eta$  sont donnés. Il est à remarquer que la chaleur spécifique critique dépend des sommes A(n) et  $W(u, \eta)$ . On trouve que :

$$W(n,u,\eta) = \sum_{u(n-u)} \binom{u}{q} \binom{n-u}{q} \binom{u-q}{u-1/2\eta+c}$$
$$\binom{2q}{1/2\eta-c} \binom{n-u-q}{c}$$

n'étant le nombre d'atomes

 $\eta = 4u - 4a - 2b = 2b + 4c$ 

 $q=1\ldots\infty$ 

 $c=0\ldots\infty$ 

$$\mathbf{A}(n,\eta) = \Sigma(u)w(n,u,\eta) = 2\binom{n}{\frac{1}{2}\eta}\binom{n-1}{\frac{1}{2}\eta}$$

Les variations des probabilités relatives thermodynamiques au voisinage de la température critique sont indiquées numériquement dans trois tableaux, pour trois températures différentes. Dans le cas d'une chaîne linéaire on donne les nombre (W  $(u,\eta)$  pour un nombre quelconque d'atomes.

Ordre et désordre dans les réseaux des composés chimiques; Forker A. D. (Physica, 1941, 8, 308-320). — A partir de l'état des composés binaires défini par le nombre des positions des mailles du réseau occupées qui sont par un seul atome, on peut établir les conditions de température optima pour lesquelles le système est stable. On montre qu'en général, un état ne peut être stable quand trois ou plusieurs mailles du réseau ont des répartitions d'atomes différentes. Dans le cas d'un réseau cubique à face centrée, on peut avoir, outre le système de distribution au hasard, une phase cubique dans laquelle une maille

possède une répartition spéciale et une phase tétragonale avec deux paires de mailles ayant des dispositions identiques. Discussion entre la théorie développée ici et celle de Bragg et de William. L'auteur montre qu'en passant de la distribution  $A_nB_n$  à la distribution  $A_{2n}B_{2n}$ , la phase cubique cesse d'être stable tandis que la phase quadratique devient stable. P. CLÉMENT.

Cémentation de certains alliages sidérurgiques par le glucinium; Laissus J. (C. R., 1947, 224, 742-743). — La diffusion du glucinium dans un acier inoxydable à 13 % de Cr et dans de l'austénite à 18 % de Cr et 8 % de Ni. s'effectue en cinq zones successives: 1º zone de solution solide; 2º zone hypocutectoïde; 3º zone eutectoïde; 4º zone hypereutectoïde; 5º zone de combinaison. L'auteur étudie l'insluence de la température et du temps de cémentation. Les épaisseurs de cémentation sont beaucoup plus faible dans l'acier à 13 % Cr que dans l'austénite à 18/8. La cémentation par le glucinium peut conférer aux alliages étudiées des duretés superficielles très importantes. La dureté Brinell initiale voisine de 195 kg/mm² pour les deux alliages s'élève à 642 kg/mm² pour l'acier à 13 % Cr cémenté à 1000° pendant 10 heures et à 772 kg/mm² pour l'austénite à 18/8 cémenté à 1100° pendant 10 heures. J. BASTICK.

Décarburation de l'acier et problèmes annexes; SNOEK J. L. (Physica, 1941, p. 734-744). — La décarburation de la surface de l'acier se fait surtout en traitant thermiquement un échantillon à 700°-800° C dans un milieu d'hydrogène et de vapeur d'eau. Etude des différents stades de la décarburation. L'étude de la diffusion du carbone montre que l'affinité du carbone pour la phase γ est plus grande que pour la phase α de l'acier ce qui s'accorde avec la forme du diagramme des phases. Etude des propriétés plastiques en faisant des comparaisons sur différents échantillons de fer, contenant du carbone et de l'azote et n'en contenant pas. Les expériences faites sont de nature qualitative et pourront devenir quantitatives grâce à une étude plus approfondie.

P. CLÉMENT.

Généralisation de la détection de certaine fragilité des aciers; Vidal G. (C. R., 1947, 224, 394-395). — L'auteur étudie la fragilité de surchauffe et de revenu par l'essai de flexion par choe à basse température sur des barreaux non entaillés et polis. Il donne les courbes représentant les variations du travail de rupture en fonction de la température absolue de l'essai pour différents aciers. Il conclut que des trois fonctions intervenant dans la détection de ces types de fragilité (entaille, choc et température d'essai) aucun d'eux pris isolément ne suffit pour isoler cette détection mais la température d'essai joue un rôle fondamental.

J. BASTICK.

Influence de la grosseur de la cristallisation des constituants hors de solution solide et des impuretés sur la forgeabilité des alliages légers; BASTIEN P. (Métaux et corrosion, 1946, 21, 105-119).

Mécanisme du fluage dans les métaux; Wood W. A. et Tapsell H. J. (Nature, 1946, 158, 415-

416). — Etude aux rayons X des changements survenant dans la structure du métal soumis à des déformations. Dans le cas des déformations plastiques, les éprouvettes polycristallines donnent naissance à des cristallites d'orientation au hasard, alors que dans les monocristaux, la dislocation de la structure mosaïque produit néanmoins des cristallites ayant approximativement les mêmes directions. Dans le fluage, les échantillons polycristallins se comportent comme les monocristaux dans la déformation plastique, chaque grain donnant naissance à des cristallites de même orientation.

P. OLMER.

\* Fluage sous contrainte combinée de traction et de torsion. I; TAPSELL H. J. et JOHNSON A. E. (Engineering, 1940, 150, 24-25). — Comportement d'un acier à 0,17 % de C à 455° C sous l'effort combiné de traction et de torsion. Composition chimique de l'acier et forme des éprouvettes. Diminution d'épaisseur de la paroi de l'éprouvette tubulaire due à l'oxydation. Description de l'appareil d'essai. Mesure simultanée ou indépendante du fluage axial et circonférentiel. Description de l'appareil de mesure. In. [Ibid. 1940, **150**, 61-63). — Résultats des essais. Les courbes des déformations de fluage axial et circonférentiel étalées sur une période d'essai de 150 heures présentent toutes la même forme géométrique. Aucun fluage axial n'a eu lieu pendant les essais de fluage à la torsion pure, et l'auteur conclut que le fluage suivant un plan n'est pas affecté par une contrainte agissant normalement à ce plan. Considération des résultats en relations avec des théories variées (Odqvist, Bailey, Kanter, Soderberg, Marin et Nadai). -In. (Ibid., 1940, 150, 104-105). — C. Relation empirique exprimant le comportement du fluage sous contrainte combinée. Il est possible de comparer la théorie et l'expérience à l'aide d'un diagramme polaire. Calculs pour la construction de ce diagramme.

Anisotropie élastique du molybdène; Druyvesteyn M. J. (*Physica*, 1941, **8**, 439-447). — On détermine le module d'élasticité et la rigidité pour différentes variétés cristallines de molybdène. Grâce à ces résultats, et à la valeur de la compressibilité mesurée par Bridgman, on peut calculer les constantes élastiques du molybdène cristallisé. On trouve:  $\mathbf{S}_{11}=0.38.10^{-12}$ ;  $\mathbf{S}_{22}=0.07\cdot10^{-12}$ ;  $\mathbf{S}_{44}=0.91\cdot10^{-12}$ . Le rapport des modules d'élasticité a pour valeur:  $\mathbf{E}_{11}/\mathbf{F}_{100}=0.81$ ; (c'est le premier métal pour lequel on ait trouvé  $\mathbf{E}_{11}/\mathbf{F}_{100}$  plus petit que l). Pour la forme polycristalline du molybdène, le module d'élasticité est égal à  $3.22\cdot10^{12}$  et la rigidité à  $1.16\cdot10^{12}$  dynes cm  $^{-2}$ . Pour NiFe (48 % Ni), on trouve  $\mathbf{E}_{111}/\mathbf{E}_{100}=2.17$ .

Effets de petites quantités de carbone et d'azote sur les propriétés élastiques et plastiques du fer; Snoek J. L. (Physica, 1941, p. 711-733). — En faisant des mesures systématiques sur des échantillons de fer différemment traités thermiquement, on a pu établir nettement que le carbone et l'azote seuls étaient actifs au point de vue effets magnétiques. Richter découvrit le même effet pour un autre phénomène en montrant que certains échantillons de fer présentent un certain magnétisme rémanent ainsi

qu'une élasticité rémanente. Les expériences de l'auteur prouvent que le carbone et l'azote sont capables de donner au fer un effet élastique rémanent quand ils s'y trouvent en solution solide et que dans le cas étudié par Richter les traces de carbone produisaient les effets observés. Grâce à des échantillons contenant une plus grande quantité de carbone et d'azote en solution solide, le phénomène est plus facile à observer. La solubilité de l'azote est nettement plus grande que la solubilité du carbone, de plus l'azote est légèrement soluble à température ordinaire alors que le carbone ne l'est pas. La difficulté principale des expériences réside dans la préparation des échantillons qu'il a fallu chauffer dans un mélange d'hydrogène et d'ammoniac jusqu'à obtenir un échantillon stable. L'effet d'élasticité rémanente peut être expliqué et caractérisé grâce au temps de relaxation 7.

P. CLÉMENT.

Sur l'anisotropie optique des bronzes et des alliages cuivre-antimoine; CAMBON T. (C. R., 1947, 224, 837-839).

\* La diffusion de l'air à travers le métal Monel; Coleman H. S. et Yeagley H. L. (J. Chem. Phys., 1943, 11, 135-139). — Le taux de diffusion, dans un tube de métal Monel préalablement évacué et placé dans un four, est suivi en fonction de l'inverse de  $\theta$ . A 900° C les courbes représentatives présentent toutes une singularité laissant soupçonner à cette température une altération de la structure physique de l'alliage.

Partie mécanique de la loi de Rayleigh sur l'hystérésis ferromagnétique; SNOEK J. L. (Physica, 1941, p. 745-747). — En faisant des recherches sur l'effet d'élasticité rémanente d'un fil de nickel, l'auteur a trouvé que la partie décroissante du cycle d'hystérésis de cette substance était très large. Etude de la loi de Rayleigh selon laquelle l'angle de phase est proportionnel à l'amplitude (dans le cas d'amplitudes suffisamment petites sur des échantillons de nickel à des températures variant de - 54° C à + 139° C). Des mesures plus poussées sur la constante mécanique et magnétique de Rayleigh, dans différentes conditions de tension interne et à des températures variées donneront certainement des résultats intéressants. P. CLÉMENT.

\* La corrosion des métaux à l'air; Vernon W. H. J. (Chem. Industr., London, 1943, 62, 314-318).

— Etude de la formation des films superficiels; influence de la pollution solide ou gazeuse et relation avec la corrosion en plein air.

La vitesse de dissolution du magnésium et du zinc dans les acides; King C. V., Wishinsky H. et Bloodgood H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 238-239). — On montre que la vitesse de dissolution de Mg et Zn en tournures dans les acides est indépendante de la vitesse d'agitation, jusqu'à de très hautes vitesses (plus de 20.000 tours/minute). Il n'en est pas de même avec des plaques ou des barres de métal. Ceci est dû à l'entraînement des copaux par le liquide, l'accroissement de la vitesse d'agitation ne modifiant pas la vitesse relative liquide-métal.

M. BASSIÈRE.

Surtention de l'hydrogène comme facteur de corrosion des couples métalliques; Le brocq L. F. et Cocks H. C. (Nature, 1945, 156, 536). — Le couple Mg-Cu possède une forte différence de potentiel. Celle du couple Mg-Cu amalgamé est beaucoup plus faible, or, le mercure présente une forte surtension.

C. BÉCUE.

- \* L'antimoine, inhibiteur de la dissolution du fer dans les acides; PIONTELLI R. (Ricerca Sci., 1942, 13, 139-140). L'effet inhibiteur est fonction de la concentration de Sb présent dans la solution. Il passe par un minimum pour une concentration donnée. Considérations électro-chimiques.
- \* Action de l'eau sur le plomb; BANKS P. E. et LIDDIARD E. A. G. (*Chem. Indusir.*, London, 1945, nº 9, 71). Action de l'eau distillée contenant des quantités connues de CO<sub>2</sub> avec et sans addition de sels; comparaison avec l'action corrosive de différentes eaux naturelles.

Influence des facteurs cristallographiques sur la corrosion intergranulaire de l'aluminium de haute pureté; Lacombe P. et Yannaquis N. (C. R., 1947, 224. 921-922). — L'origine de la corrosion intercristalline de l'Al de très haute pureté (99,9986 %) doit être attribuée aux discordances d'accolement entre réseaux voisins qui doivent être d'autant plus importante que la différence d'orientation de ces derniers est plus grande. Celles-ci ne peuvent se concevoir dans le cas où les cirstaux voisins possèdent un plan commun d'accolement réticulaire.

J. BASTICK

Recherches sur la corrosion en Angleterre et aux Etats-Unis pendant la guerre 1940-1945; HERZOG E. (Métaux et corrosion, 1946, 21, 92-100).

Teinte grise ou noire des pellicules d'oxydation anodique sur alliages Al-Mg industriels; HEREN-GUEL J. et SEGOND R. (Métaux et corrosion, 1946, 21, 101-104). — Le silicium contenu dans l'aluminium industriel peut provoquer une coloration grise de la pellicule d'alumine d'oxydation anodique; il suffit qu'il ne soit pas en solution solide. Il en est de même pour les alliages Al-Mg industriels. Mais la solubilité du silicium est considérablement réduite par la présence du magnésium et la ligne de solubilité du silieium, sous forme de SiMg2 est en outre relevée vers les températures élevées supérieures au point de fusion de l'eutectique Al-Mg. Il en résulte que pour les alliages à plus de 3 % de Mg et contenant plus de 0,3 % de silicium, la remise en solution du silicium n'est plus possible sinon au voisinage immédiat du point de fusion, ce qui ramène l'alliage en structure de fonderie. Ce défaut de teinte grise se différencie nettement du défaut de maillage défini précédemment par Lacombe bien qu'il ait la même apparence. Le maillage des alliages Al-Mg dû à la précipitation de AlaMga est une attaque de la surface du métal. Le défaut décrit a pour cause une oxydation incomplète du silicium et son incorporation dans la pellicule, ce qui donne à celle-ci une teinte foncée. En pratique, il n'existe aucun moyen pour modifier à l'oxydation anodique, les effets du maillage classique. Par contre, un recuit à 450° le fait disparaître. Au contraire, pour le défaut décrit, il n'est pas possible d'éliminer la teinte grise par un recuit d'homogénéisation sans dégrader les pièces, mais les conditions du traitement peuvent parfois apporter un remède au moins partiel. Pour un alliage donné, il existe une vitesse limite d'oxydation au-dessus de laquelle la pellicule obtenue est grise.

- \* Traitement anodique de l'aluminium au bain d'acide chromique; TARR O. F., DARRIN M. et TUBBS L. G. (Metal Industr., London, 1942, 60, 194-196). Etude au laboratoire des conditions opératoires du traitement anodique en bain d'acide chromique. Résistance à la corrosion; d de courant; c et pH; rendement électrique; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissoute; température; pouvoir couvrant; dimensions de la cathode économie d'acide chromique; mise en route d'un bain neuf.
- \* Composition des pellicules déposées par traitement anodique sur certaines pièces en aluminium des avions allemands; (Melal Industr., London, 1943, 63, 412). Document publié avec la permission du Ministère de l'Air anglais. Tableau donnant la désignation des pièces, la composition, l'aspect et l'épaisseur des différents revêtements.
- \* Chimie du nettoyage et du décapage des surfaces métalliques; Sanders R. (Iron Age, 1945, 155, 62-67). Exposé des phénomènes et propriétés complexes qui interviennent dans le nettoyage des métaux: humidification, émulsification, saponification, activité colloïdale, pouvoir de dissolution, pH, effet des solutions tampons, alcalinité et acidité totale.
- \* Propriétés et application de la phosphatation; JAEGER H. (Galvano, 1945, 14, 14-15). Avantages de la phosphatation: protection du fer et de ses alliages, localisation de la rouille, modification des propriétés de la surface traitée, absence de modification des propriétés mécaniques du métal de base. Applications.
- \* La cire au chloronaphtalène. Avantages et limitations d'emploi comme enduit protecteur; RICHARDS C. W. (Metal Industr., London, 1945, 67, 266-268). Propriétés d'un enduit protecteur idéal. Caractéristiques de la cire au chloronaphtalène et de sa solution dans du trichloréthylène. Comment utiliser cette cire pour obtenir le maximum de résultats.
- \* Étamage par immersion dans un bain chimique du cuivre et du laiton; (Engineering, 1940, 150, 388). Nouveau bain d'étamage fonctionnant à la température ambiante sans métal catalyseur. Avantages de la méthode .Composition du bain.
- \* Les ultrasons. Application des ondes sonores de haute fréquence au revêtement des métaux; (Metal Industr., London, 1944, 65, 312). Description d'un procédé d'étamage de tôles d'aluminium par trempe dans un bain de Sn fondu.
- \* Galvanoplastie anodique de l'aluminium. Notes sur les procédés à l'acide sulfurique et

l'acide chromique; (Melal Industr., London, 1944, 65, 140). — Détails sur la différence de potentiel et la densité de courant; concentration en acide. Purification des acides sulfuriques et chromique.

\* Revêtement de l'aluminium. Protection contre la corrosion par traitement chimique; (Melal Industr., London, 1944, 65, 247). — Raisons qui ont amené l'utilisation plus fréquente de revêtements chimiques. Procédés de revêtement par oxydation superficielle, par immersion dans l'acide chromique et par peinture à l'acide phosphorique.

# \* Recherches scientifiques en Australie; (Engineering, 1945, 160, 314-315). — Chromage de métaux pour augmenter la résistance à l'usure, essais. Etudes sur le frottement. Recherches chimiques et métallurgiques. Matières plastiques et colles de résines synthétiques.

\* L'aluminium dans l'industrie des boîtes de conserves (Light Metals, 1942, 5, 470-488). — Résistance de l'aluminium à là corrosion. Propriétés mécaniques. Tracé des récipients (boîtes de conserves, tubes, etc.) en aluminium. Méthode de travail.

### PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

Surface des solides. XVI. Films d'eau et d'heptane normal adsorbés à la surface du graphite; HARKINS W. D., JURA G. et LOESER E. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 554-557). - Détermination des isothermes d'adsorption de l'eau et du n-heptane sur deux échantillons de graphite à 0,46 et 0,004 % de cendres, ce dernier traité pour rendre sa surface libre de tout complexe oxygène-carbone. Les films d'eau deviennent plus épais qu'une couche monomoléculaire aux pressions relatives supérieures à 0,09, et atteignent 3 couches à 0,98. Les courbes d'adsorption tournent leur concavité vers l'axe des pressions relatives, aux faibles valeurs de ces dernières, puis la courbe s'aplatit, bien avant que la couche monomoléculaire soit complète, contrairement à ce qui a lieu avec les solides hydrophiles. Le coefficient d'étalement, l'énergie d'émersion et le travail d'adhérence sont respectivement - 47, 25 et 97 erg/cm² pour l'eau et 69, 89 et 109 erg/cm² pour le n-heptane. Les diagrammes de rayons X du graphite saturé de n-heptane ou d'eau sont identiques à ceux du graphite

Les couches d'oxydes formées sur les alliages à basse température. Diffraction électronique et étude au microscope électronique; EARL A. GUL-BRANSEN, PHELPS R. T. et HICKMAN J. W. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, p. 640-652). — La nature des propriétés protectrices des métaux et alliages est une très importante question de la technologie moderne. De nombreuses théories ont été proposées, quelquesunes sont basées sur le rôle que joue la couche d'oxyde. Une connaissance complète de la structure chimique et physique des cristaux d'oxyde dans la couche superficielle peut aider à déterminer les conditions de protection mais malheureusement cette connaissance complète est impossible pour les couches très minces dans l'état actuel des instruments. Les auteurs présentent des résultats sur la structure de ces couches; ces résultats ont été obtenus au microscope électronique et aussi par diffraction électronique et portent sur une série de 16 alliages constitués principalement de Fe, Co, Ni et Cr. Les auteurs ont utilisé des méthodes de diffraction par transmission et par réflexion.

J. SACONNEY.

Rapidité d'expansior des couches monomoléculaires superficielles; Lovera G. (Il Nuovo Cimento, 1943, p. 141-147). — L'auteur donne une interprétation des résultats de W. von Guttenberg, de Landt et Volmer, et de A. Marcellin sur la rapidité d'expansion d'une couche monomoléculaire superficielle. Une différence entre ces résultats, s'explique par le fait que les expériences de Marcelin ont été faites sur une substance volatile.

J. SACONNEY.

Films monomoléculaires d'ovalbumine sur des solutions de sels concentrées; Bull H. B. (J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 4-8). — L'étalement du film est plus acide sur une solution de sel concentrée. On utilise une solution de SO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> à 35 % et mesure la constante capillaire une balance de Wilhelmy. Pour une tension superficielle donnée, la surface du film ne varie pas avec le temps. L'auteur donne la courbe de la tension superficielle en fonction de la surface qu'il fait varier par compression du film. En étendant pour deux dimensions, pour les films largement étalés. les lois des gaz parfaits, on calcule pH et en déduit qu'il n'y a dans cet état ni dissociation, ni association. Pour les films suffisamment comprimés, l'étude du coefficient de compressibilité permet de calculer la surface occupée par une molécule et la discussion montre la position des chaînes latérales. La structure de la protéine doit être elle-même laminaire, les chaînes latérales ayant la même position qu'à l'état non comprimée, étant donc déjà orientées. Des résultats numériques sont donnés et comparés à ceux obtenus par d'autres méthodes, notamment la diffraction des rayons X. L. SAVIDAN.

Mesure de l'épaisseur des pellicules minces; Gunn A. F. et Scott R. A. (Nature, 1946, 158, 621).

— Application de la technique de Tolansky utilisant les franges d'interférence formées par réflexion multiple entre deux surfaces à haut pouvoir réflecteur. Etude de l'épaisseur de pellicules d'or, de silice, de collodion, etc., utilisées comme support pour la microscopie électronique. On mesure le déplacement des franges correspondant au ressaut de la limite de la pellicule déposée sur verre, et la méthode permet d'aller jusqu'à 15 Å environ.

P. OLMER.

\* Quelques aspects industriels de l'adsorption. West J. R. (J. Chem. Educ., 1945, 22, 398-401). — Généralités sur l'adsorption; théorie mathématique simplifiée; applications industrielles du noir animal, de la terre d'infusoires, de l'alumine, de la magnésie.

Mesure de la surface spécifique; Bugge P. E., Kerlogue R. H. et Westwick F. (*Nature*, 1946, **158**, 28). — Dans la méthode de détermination de la surface d'un corps pulvérulent par l'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide, et si la substance obéit à l'équation de Brunauer, Emmett et Teller, on peut, par un artifice de calcul, éviter de déterminer au préalable l'espace mort au moyen de l'hélium. Il sussit de déterminer 3 points de l'isotherme d'adsorption, ou même seulement 2. Mesures effectuées sur différents échantillons et comparaison des résultats avec ceux obtenus en déterminant l'espace mort.

Entropie de référence de l'adsorption; Ward A. F. H. et Torda L. (Nature, 1946, 158, 416). — L'état hypothétique de référence auquel on se rapporte est celui dans lequel le soluté a une activité unité, aussi bien en surface que dans la masse, mais a cependant les propriétés des solutions à dilution infinie. Calcul de  $\Delta S^o$  et hypothèses faites. Dans la formule, tout peut finalement s'exprimer en fonction de  $\alpha$  et  $d\alpha/d\tau$ ,  $\alpha$  étant le coefficient angulaire de la tangente à la courbe tension superficielle-concentration, extrapolé pour une concentration nulle. Valeurs calculées de  $\Delta S^o$ ,  $\Delta G^o$  (énergie libre d'absorption pour l'état de référence) et  $\Delta H^o$  pour différents acides de la série grasse.

Modification de l'équation de Brunauer, Emmett et Teller; Anderson R. B. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 686-691). — L'équation de Brunauer, Emmett et Teller (Ibid., 1938, 60, 309) qui permet le calcul de la surface active d'un adsorbant, dans un processus d'adsorption en couches multiples, n'est généralement valable que pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,40. On montre qu'elle peut être étendue au domaine 0,05-0,70 si l'on multiplie les pressions relatives par un coefficient inférieur à 1, variant habituellement entre 0,6 et 0.7. Ce coefficient est interprété comme résultant du fait que la chaleur ou l'énergie libre d'adsorption de la 2e à la 10e couche est moindre que la chaleur ou l'énergie libre de liquéfaction, ou encore que l'entropie d'adsorption dans ces couches est plus négative que l'entropie de liquéfaction. On formule une nouvelle équation, contenant une constante additionnelle, tenant compte de la limite supérieure des couches dans lesquelles les chaleur, énergie libre et entropie sont différentes de celles du liquide; elle décrit bien les isothermes pour des pressions relatives entre 0,05 et 0,98. On donne également des équations pour les solides poreux, en particulier une équation valable lorsque l'adsorption est limitée à n couches, qui décrit mieux les phénomènes que l'équation correspondante de Brunauer, Emmett et Teller. M. BASSIÈRE.

Phénomènes d'adsorption sur des surfaces métalliques massives, mesurées au moyen de résistances électriques de contact; Went J. J. (Physica, 1941, 8, 233-250). — On a trouvé qu'il était possible d'avoir des renseignements sur les couches asdorbées sur les surfaces métalliques massives en mesurant la résistance de transition des contacts. Il est spécialement intéressant de pouvoir déterminer l'épaisseur moyenne des couches adsorbées. De cette façon, on peut mesurer à la fois l'adsorption de Van der Waals et l'adsorption active dans le système molybdène-oxygène et il est possible de déterminer

le taux de l'adsorption activée. De plus, on peut tirer de ces expériences, des indications concernant l'orientation sur la surface et lè mouvement des molécules à la surface. Enfin, la désorption de l'oxygène peut s'exprimer en fonction de la température.

P. CLÉMENT.

Mesures de l'adsorption de l'hydrogène sur le verre; Keesom W. H. et Schweers J. (*Physica*, 1941-p. 1007-1019). — Détermination des isothermes d'ad, sorption de l'hydrogène sur le verre à 20°,31, 19°,96, 17°,07, 14°,20, 8°,70 et 8°,62 K pour des pressions d'équilibre de l'ordre de 9 μ<sup>b</sup> Entre 2° et 14° K, les isothermes d'adsorption peuvent être représentées par la formule:

$$\text{Log } \frac{x}{p} = \frac{223.54}{\text{T}} - \text{Log T} - 15.328 - \left(\frac{5,0050}{\text{T}} + 0,1108\right) \cdot x \cdot 10^{10},$$

x étant la quantité asdorbée en mol/cm², p la pression en  $\gamma$  C. Dans les limites d'erreur expérimentales, on peut conclure que l'énergie d'adsorption est indépendante de la température entre 14 et 20° K et décroît linéairement quand X augmente.

P. CLÉMENT.

Quelques mesures de l'adsorption de l'hélium et du néon par le verre; Keesom W. H. et Schweers J. (*Physica*, 1941, p. 1020-1031). — Mesures des isothermes d'adsorption de l'hélium et du néon par le verre pour de faibles pressions d'équilibre atteignant 20 µb au maximum, dans un intervalle de température de 9 à 1° K pour l'hélium et de 20 à 11° K pour le néon. Il est probable qu'il y a plus d'une couche monomoléculaire adsorbée. Dans les limites d'erreurs expérimentales, les énergies d'adsorption sont indépendantes de la température.

P. CLÉMENT.

Mesures de l'adsorption de l'hélium sur les couches solidifiées de quelques gaz; Keesom W. H. et Schweers J. (Physica, 1941, p. 1032-1043). - Perfectionnement des mesures de l'adsorption de l'hélium sur l'hydrogène, le néon, l'azote, l'oxygène solides et sur le verre, pour des températures comprises entre 4º et 1º K, les pressions d'équilibre atteignant 10 µb au maximum. En comparant ces résultats avec les mesures faites pour l'hélium sur le verre, dans les mêmes conditions de température et d'équilibre de pression, il ressort que la quantité d'hélium adsorbée par une couche d'hydrogène est très faible à 40,2, 30,2 et 20,2 K et dans le rapport de 1/70 à 1/35 de celle adsorbée par le verre; à 1º,33 K, elle est environ 1/3 à 1/2 de la quantité d'hélium adsorbée par le verre, tandis que la quantité d'hélium adsorbée sur une couche d'azote ou d'oxygène est du même ordre de grandeur que la quantité d'hélium adsorbée par le verre. On peut conclure d'après l'énergie d'adsorption, qu'il y a plus d'une couche monomoléculaire d'hélium adsorbée. P. CLÉMENT.

La chaleur de sorption de la vapeur d'eau sous basse pression à la surface de quelques aciers laminés à froid, à 20° C; Armbruster M. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1342-137). — Mesures de la sorption de la vapeur d'eau sous moins de 0,15 cm.

Hg, à 20°C sur des aciers doux et un acier à 18 % Cr et 8 % Ni. Les aciers au carbone adsorbent une couche monomoléculaire complète physiquement, et une couche partielle chimiquement. L'acier stainless adsorbe 3 à 4 fois plus que l'acier doux, 1/3 étant fixé par chimiesorption. Bien que les surfaces soient nominalement les mêmes, ces deux aciers ont des surfaces effectives très différentes. La vitesse de sorption est faible; la sorption physique se fait en quelques minutes et atteint son équilibre en une demi-heure, l'adsorption de 90 % demande 3 à 4 heures, et l'équilibre final n'est atteint qu'en 15 heures.

M. BASSIÈRE.

\* La structure de la membrane de collodion et son comportement électrique. III. Les propriétés d'échange de base du collodion; Sollner K., Carr C. W. et Abrams I. (J. gen. Physiol., 1942, 25, 411-429). — Des considérations théoriques montrent que des groupements acides dissociables déterminent le comportement électrique du collodion. Capacité et méthode d'échange de base. Etude de différents échantillons. Pas de corrélation régulière entre l'activité électrochimique et l'échange de base. Relation avec le problème de la structure de la membrane de collodion.

Procédés allemands de fabrication des charbons actifs; Hormats S. (Chem. Métallurg. Engng, 1946, 53, 112-114). — Le charbon granulé est activé au chlorure de zinc. Pour obtenir un bon charbon à masque un second traitement à la vapeur puis à la pyridine et au nitrate d'argent est nécessaire. L'activation au cyanure ou au sulfure de potassium donne un bon produit pour masque. Pour la récupération des solvants le procédé au Cl<sub>2</sub>Zn est supérieur. L'activation à la vapeur produit un charbon employable pour les masques. — C. BÉCUE.

Note sur la relation entre la teneur en matières volatiles des charbons de bois et leur faculté d'adsorber l'humidité atmosphérique; GIVAUDON J., DELION R. et BOIVIN C. (Ann. Mines, 1946, 1, 104-112). - Dans l'utilisation des charbons de bois comme carburant, il y a intérêt à ce qu'ils présentent un minimum d'humidité et un maximum de matières volatiles; les auteurs étudient les relations entre ces deux facteurs. Les expériences sont effectuées sur des séries d'échantillons préparés à partir de quatre charbons de bois à forte teneur en matières volatiles de l'ordre de 20 %. Chaque échantillon est chauffé dans des conditions différentes de façon à obtenir avec un même charbon d'origine, des teneurs en matières volatiles allant de 20 % à 4 %. Les échantillons séchés sont placés dans un thermostat à 25° + 1 saturé d'eau. L'adsorption est d'abord rapide puis la vitesse décroît et l'on arrive assez vite à la saturation, dont le taux est sensiblement constant et n'est affecté que par des variations de température. Dans les premières heures d'exposition, ce sont les charbons les plus riches en matières volatiles, qui fixent le plus rapidement l'humidité atmosphérique. Mais au bout de 5 à 10 heures d'exposition à l'humidité, les charbons les moins riches en matières volatiles se détachent des autres et adsorbent d'autant plus d'humidité que la teneur en matières volatiles est moins élevée. La faculté qu'ont les charbons de bois de fixer la vapeur d'eau est inversement proportionnelle à leur teneur en matières volatiles.

M. MOREAU.

Sur la pénétration de l'eau dans le charbon activé; Courty Cl. (C. R., 1946, 222, 880-882). — L'auteur étudie l'absorption par le charbon activé de la vapeur d'eau au cours de période de durée variable. F. BOUQUET.

Sur la pénétration lente de l'eau dans les charbons actifs; Courty C. (C. R., 1946, 222, 1385-1386). — L'auteur a utilisé pour ses recherches l'emploi de mesures magnétiques qui mettent en évidence des échanges entre l'eau et l'air dans le charbon. Dans plusieurs tableaux l'auteur indique les quantités apparentes d'eau fixée par 4 échantillons au cours de 5 séjours (de 3 à 12 mois) en atmosphère à 90° hygrométriques, les quantités apparentes d'eau perdue après ces 5 séjours, après dessication à l'étuve, les quantités d'eau réellement fixée ou perdue dans les mêmes conditions, et les quantités d'air déplacées pendant l'humidification ou absorbées pendant la dessiccation.

Adsorption sur le charbon de complexes organiques de terres rares; VICKERY R. C. (Nature, 1946, 158, 623-624). — Expériences réalisées avec des solutions contenant des quantités très faibles de complexe de p-phénétidine cérium de couleur violette. La décoloration, par agitation avec du charbon adsorbant est complète et immédiate. Cette adsorption est beaucoup plus forte que pour les sels minéraux des terres rares. Application à la séparation de Ce et de La.

P. OLMER.

\* L'adsorption de quelques substances de masses moléculaires élevées sur le charbon actif; Claesson I. et Claesson S. (Ark. Kemi. Min. Géol. A, 1945, 19, 1-12). — Appareillage utilisé. Les mesures portent sur 3 acétates de polyvinyle polymérisés de M=22.000, 68.000 et 170.000. L'adsorption décroît au fur et à mesure que M croît. Isothermes d'adsorption pour les 3 corps. L'interprétation de ces résultats, à la lumière de la théorie de Langmuir montre qu'il ne s'agit pas d'une diminution dans la surface active d'adsorption; mais bien d'une diminution de l'affinité d'adsorption avec les M croissants.

Fixation par le charbon, sans agitation, de sels de para-aminobenzoyl diéthylaminoéthanol mélangés à des sels de sodium. Dosage des bases et des acides; Régnier J. et Bazin Mile S. (Ann. Pharm. fr. 1946, 4, 94). — Les sels de novocaîne et de sodium ne sont pas fixés en proportions équivalentes de base et d'acide comme ils le sont en solution simple, mais les sommes des pourcentages des anions et des cathions fixés sont sensiblement égales entre elles. Les adsorptions dans les solutions mélangées sont plus faibles que dans les solutions simples. La novocaîne est toujours mieux adsorbée que Na+, mais l'anion isobutyrique ne l'est pas toujours mieux que l'anion Cl-.

M. LECLERC.

La structure poreuse et les propriétés adsorbantes de quelques charbons activés. I. L'adsortion de la vapeur d'eau et son influence sur la grandeur des pores; FINEMAN M. N., GUEST R. M. et Mc Intosh R. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 109-123). - Etude de l'influence de la structure de l'adsorbant sur la forme de la courbe isotherme d'adsorption. Pour cela, détermination : a) de la surface totale d'une série de charbons d'activités diverses, avec N et le butane comme substances adsorbées; b) du volume total des pores par mesure de la densité dans l'hélium et le mercure; c) de la densité de l'adsorbant immergé dans l'eau; d) la courbe d'adsorption de l'eau; e) de la surface de charbons partiellement saturés de vapeur d'eau. Il résulte de ces mesures qu'une partie seulement de la surface interne du charbon est utilisée dans l'adsorption de la vapeur d'eau. Seuls les micro pores adsorbent celle-ci. Les submicropores (10 % du volume total dés pores) et les macropores (30 % du même volume) ne sont pas pénétrés, même à saturation. Le rayon moyen des submicropores a pu être déterminé. Il est de 3 A environ. - II. La densité apparente du charbon en milieux liquides ; GUEST R. M., Mc Intosh R. et Stuart A. P. (Ibid., 1946, 24 B. 124-136). — Les densités apparentes de plusieurs charbons actifs ont été déterminées dans différents liquides. Il ressort de ces mesures et des courbes exprimant les résultats obtenus qu'elles dépendent principalement de latension superficielle du liquide et de l'angle mouillant de l'interface solide-liquide. Les résultats obtenus ne peuvent être expliqués par des facteurs tels que la relation entre le diamètre moléculaire et le diamètre des pores, ou la compressibilité du liquide employé. III. La densité apparente de l'eau adsorbée sur du charbon actif; Morrison J. A. et Mc Intosh R. (Ibid., 1946, 24 B, 137-149). — Mesure de la densité apparente de l'eau adsorbée par quatre charbons actifs, par une méthode de déplacement d'hélium (schéma de l'appareil dans le mémoire). Il résulte des courbes que la densité est élevée pour de petites quantités adsorbées, puis diminue rapidement lorsque l'adsorption augmente, et enfin tombe brusquement au voisinage de la saturation. La densité établie pendant l'adsorption diffère fortement de celle établie pendant la désorption, ce qui s'explique par la formation de ménisques à saturation ou pendant la désorption.

P. DEHOUVE.

Fixation par le charbon, sans agitation, de différents sels de sodium. Dosage de la base et des acides; Régnier J. et Bazin Mile S. (Ann. Pharm. fr, 1946, 4, 93). — Les sels de Na se fixent bien plus faiblement que les sels de novocaïne correspondant. La fixation du Na varie pour chaque sel, du même ordre pour le chlorhydrate et le citrate, plus faible pour l'isobutyrate. Les pourcentages de fixation de la base et de l'acide sont très proches l'un de l'autre. — M. LECLERC.

L'alumine activée: sa préparation, ses propriétés, sa nature; Thibon H., Maillard A. et Savon L. (Chimie Industrie, 1947, 57, 117-125). — Les auteurs ont examiné les propriétés adsorbantes de l'alumine activée, préparée par déshydratation ménagée du trihydrate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 OH<sub>2</sub>, vis-à-vis de la vapeur d'eau, des solvants-organiques chlorés ainsi que visà-vis de diverses substances minérales ou organiques en solution aqueuse: rouge Congo, anhydride arsénieux, etc. Son pouvoir adsorbant est assez élevé.

Recherchant la cause de cette activation, ils examinent quelles sont les modifications qui accompagnent la déshydratation ménagée du trihydrate : il apparaît une porosité interne inexistante dans l'hydrate primitif et il se produit une transformation de l'hydrargillite en boehmite dont une certaine fraction aurait son réseau cristallin détruit par perte d'eau sans que la recristallisation de l'alumine gamma se soit encore produite.

Équations de l'adsorption en couches multiples; EMMETT P. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1784-1789). — Comparaison entre les méthodes de Brunauer, Emmett et Teller, et de Harkins et Jura, pour la mesure des aires des substances pulvérisées ou des solides poreux. On montre que l'accord peut être fait entre les différentes méthodes (chaleur d'immersion, adsorption de N<sub>2</sub>) par un choix convenable des constantes des équations. Discussion de la signification, de l'emploi et des limites de validité des 2 méthodes.

M. BASSIÈRE.

L'adsorption de l'oxygène sur le fer doux aux basses températures et aux basses pressions; ARMBRUSTER M. H. et Austin J. B. (J. amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1347-1354). — Étude de la sorption de O<sub>2</sub> sur 3 échantillons de fer doux laminé à froid, dégraissés, dégazés et éventuellement traités par H. puis dégazés, à 20°, -78° et -183°C, sous des pressions moindres que 0,1 cm Hg. A - 183°C on a sorption physique d'une couche monomoléculaire, dont une fraction (la même que pour A, N, ou CO) ne peut être enlevée par simple pompage; les isothermes d'adsorption sont très voisines de celles de CO sur la même surface, A - 183°C, la surface traitée par H, adsorbe chimiquement une couche multimoléculaire (l'oxygène pénètre vraisemblablement dans le métal) et physiquement une couche monomoléculaire. A - 70° C on a adsorption chimique de moins d'une demi couche monomoléculaire (5 couches sur le fer traité à H2). A 20° C l'adsorption est le double de ce qu'elle est à - 78° C. Comme pour les autres gaz, les isothermes d'adsorption s'écartent, aux basses pressions, de celle de Langmuir; elle sont bien représentées par la relation de Freundlich

$$v = v_s \sqrt{\frac{ap}{1+ap}}$$

avec n comprise entre 3 et 5. La chaleur d'adsorption physique de  $O_2$  sur Fe non réduit est de 3,5 kcal, la chaleur d'activation également de 3,5 kcal. La vitesse d'adsorption à — 183° C est celle d'une réaction de premier ordre; elle est logarithmique à — 78° et 20° C. L'équation d'état du film est FA = nkT (F, force; A, aire; n, exposant de la formule citée).

M. BASSIÈRE.

L'adsorption activée de l'azote sur de la poudre de tungstène finement divisée; Davis R. T. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1395-1402). — Mesure de l'adsorption de N<sub>2</sub> sur W entre 400° et 750° C, sous 10-8 à 35 mm. Hg. Les isothermes d'adsorption (log A-log p) sont courbées pour les basses pressions, linéaires pour les pressions supérieures à 10-8 environ. A la saturation, il y a 1 molécule N<sub>2</sub> adsorbée pour

4 atomes W de la surface du métal. La chaleur d'adsorption est constante (75,0 kcal/mol) dans la zone des basses pressions puis décroît suivant la loi  $Q=139,0~\log~s/A$  (s valeur vraie de saturation). L'énergie d'activation du processus varie de 10,0 à 25,0 kcal/mol suivant la surface couverte. L'application de la relation d'Eryring pour les vitesses d'adsorption est en accord avec les données expérimentales. Le calcul usuel de la vitesse de désorption est en désaccord avec l'expérience. Il y a un parallélisme étroit entre l'adsorption de  $N_2$  et celle de  $H_2$  sur W.

L'adsorption des acides gras sur les catalyseurs au nickel et au platine; Smith H. A. et Fuzek J. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 229-231).

— Étude de l'adsorption des acides gras contenant de 10 à 22 atomes C sur du nickel Raney et du platine Adams, dont la surface est mesurée d'autre part par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (adsorption de N<sub>2</sub> à la température de N<sub>2</sub> liquide). On en déduit que les acides sont adsorbés sur le métal sous forme d'un film monomoléculaire orienté similaire à ceux formés par compression superficielle à la surface de l'eau.

M. BASSIÈRE.

Étude du mécanisme de l'adsorption dans le cas du système eau-alcool octylique secondaire; Addison C. C. (J. Chem. Soc., 1944, p. 477-480). — Application de la technique du jet vibrant (J. Chem. Soc., 1943, p. 535) à l'étude des tensions superficielles dynamiques des solutions aqueuses d'alcool octylique secondaire. La vitesse de migration a été trouvée de 36 à 37,2 × 10<sup>-4</sup> cm sec, supérieure à celle trouvée pour l'alcool isoamylique, et elle est indépendante de la concentration; l'énergie libre de la surface est le facteur principal dont dépend la vitesse de migration, la distance de la surface ne paraît pas être un facteur déterminant.

P. CARRÉ.

L'adsorption utilisée comme moyen de séparation; Hassler John W. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 640-644).

Préparation de silicagel pour chromatographie; HARRIS R. et WICK A. N. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 276). — On précipite le silicate de sodium par l'acide chlorhydrique jusqu'à virage du bleu de thymol, en brisant la masse pâteuse formée au début. On fait digérer à 25° deux heures, puis filtre et active par ClH 0,2 n. On peut aussi dessécher à 200° broyer, puis activer à 250° pendant 1 à 2 jours.

Contributions à la théorie de la chromatographie; Glückauf E. (Proc. Roy. Soc., London, 1946, 186, 35-37). — On donne une analyse complète du processus de la séparation chromatographique de deux solutés dont l'adsorption suit la loi de Langmuir isotherme. On discute les équations obtenues pour le développement des bandes, avec un solvant pur ou avec un solvant contenant un autre soluté; elles sont assez voisines de celles obtenues par Weiss. On trouve des conditions très simples pour le volume de solvant et la quantité d'adsorbant requises pour une séparation complète de deux solutés. Pourvu que la concen-

tration utilisée ne soit pas trop faible — ce qui est défavorable — l'influence des concentrations initiales est très réduite. Pour des substances difficiles à séparer la quantité minima d'adsorbant  $X_0$  (en g) est proportionnelle à la quantité à séparer  $(m_1 + m_2)$  (en mol) et inversement proportionnelle à la capacité de saturation de l'adsorbant  $1/\beta$  (en mol/g d'adsorbant) et au carré de la différence relative des coefficients d'adsorption  $(a_1$  et  $a_2$ ) des solutés :  $X_0 = \beta(m_1 + m_2)/(a_2/a_1 - 1)^2$ , approximativement.

M. BASSIÈRE.

Application du flottage à la technique moderne du ciment; ENGELHART G. K. (Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 645-651).

Courbes fluidité-pression (flow-pressure relations) dans les systèmes savon de calcium-huile; Gallay W. et Puddington I. E. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 73-80). — Détermination de ces courbes pour des suspensions de savons calciques dans des huiles minérales, parallèlement à celle de la viscosité. L'élévation de température n'a pas d'action, mais l'addition de petites quantités d'eau ou d'un liquide ne dissolvant pas le calcium augmente sensiblement la valeur.

\* Quelques acquisitions récentes en chimie des colloïdes; Mac Bain J. W. (J. Chem. Educ., 1940, 17, 109-111). — L'étude des savons a fait considérablement avancer la chimie des colloïdes. Les méthodes récentes (rayons X, ultracentrifugeuse, électrophorèse) y ont largement contribué. Les argiles ont bénéficié de ces découvertes.

Recherches sur les gels d'acide silicique. XIV. Dialyse des hydrosols et des hydrogels de silice; Hurd C. B. et Merz P. L. ) J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 61-64). — Expériences réalisées avec des membranes de collodion. Les solutions 1,35 n sont susceptibles de dialyser.

H. RICHET.

La structure des micelles de savon indiquée par les rayons X et la théorie de l'orientation moléculaire. I. Solutions aqueuses; HARKINS W. D., MATTOON R. W. et CORRIN M. L. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 220-228). — Dans des solutions de savon pas trop diluées, les micelles sont constituées par des couches doubles de molécules de savon (orientées bout à bout, groupes polaires vers l'eau) séparées par des couches d'eau; il y a environ 4 couches doubles par micelle. L'espacement des couches doubles de savon (d) est lié à la longueur des molécules (l) et à la concentration du savon (c) par les relations d = b - ac et  $d = 2 l + k \log(l/c)$ . Les espacements d varient de 30 à 100 Å pour les savons étudiés (oléate Na, caprylate Na et K, laurate K, myristate K, lauryl amine ClH, concentrations 0,10 à 0,35). Dans le plan des couches de savon, l'espacement est presque constant (4,5 Å); la structure dans ce plan est celle d'un liquide. Il y a une très grande diminution d'énergie lorsqu'une chaîne hydrocarbonée de savon passe de l'état où elle est entourée d'eau à celui où elle voisine avec d'autres chaînes hydrocarbonées; ceci peut être considérée comme la raison de la formation des micelles, l'aggrégation étant limitée par l'énergie électrique associée avec la charge des ions et d'autres facteurs. Avec les mélanges de savons (laurate-myristate), les espacements propres des constituants ne se manifestent pas; d prend une valeur intermédiaire, fonction linéaire des concentrations. L'addition de ClNa ou de ClK modifie profondément les diagrammes de diffraction de rayons X; l'espacement d est augmenté, ce qui correspond vraisemblablement à un accroissement de la couche d'eau des micelles; l'espacement latéral des molécules (4,5 Å) n'est pas sensiblement modifié. ClNa rend les taches de diffraction plus intenses (accroissement des dimensions micellaires), ClK les rend moins intenses. Description de l'appareillage, dans le vide, pour la mesure des petits et grands espacements. M. BASSIÈRE.

Études sur les gels d'acide silicique. XIV. Dialyse des hydrosol et hydrogel de silice; HURD C. B. et MERZ P. L. (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 61-64). — Etude de la dialyse à travers une membrane de collodion de solutions de silicate de sodium, d'hydrosol et d'hydrogel de silice. Toute la silice d'une solution 1,35 N de silicate de sodium dialyse à travers la membrane. Bien qu'un hydrosol de silice fraîchement formé contienne une forte fraction de silice dialysable, cette fraction diminue assez rapidement avec le temps. Une faible fraction reste toujours dialysable, ce qu'on explique en admettant que tout l'acide silicique ne se condense pas en acide polysilicique, mais qu'une partie reste en équilibre avec Te polymère. C'est elle qui traverse la membrane, déplaçant l'équilibre. C'est probablement elle aussi qui est responsable de l'attaque des gels de silice par la soude. M. BASSIÈRE.

Sol et gel de borate de thorium; Mushran S. P. (Nature, 1946, 158, 95). — Préparation du sol de composition  $4O_2$ Th,  $(BO_3)_4$ Th<sub>3</sub>. Une solution de borax à 20 %, chaude, est mélangée peu à peu à une solution de nitrate de thorium à 10 % jusqu'à ce que le précipité de borate de thorium ne se dissolve plus par agitation. On analyse ensuite la solution pendant 8 jours à 30°. Ce sol est facilement coagulé par une solution de  $SO_4K_2$ . Durée de la prise en gel en fonction de la quantité d'électrolyte introduite. Nature thixotropique du gel.

Étude sur la structure des systèmes bitumineux. Electrophorèse des solutions de brai de houille; SACK H. A. (C. R., 1947, 224, 833-835). — L'auteur montre que les particules contenues dans la phase dispersée de goudrons et de brai de houille dans le nitrobenzène et l'o-nitrotoluène se déplacent dans un champ électrique et trace la courbe du dépôt obtenu en fonction du temps. Les deux premiers tiers de la substance se déposent proportionnellement au temps. La partie suivante infléchie de la courbe est due probablement à un ensemble de phénomènes secondaires. On peut cependant obtenir une valeur approximative de la vitesse de migration dans le champ en extrapolant la partie rectiligne. La migration est à peu près proportionnelle à la viscosité de la solution mais elle paraît indépendante de la constante diélecfrique. — Coagulation par le benzène des goudrons et brais de houille; ID. (Ibid., 1947, 224, 932-934). -- D'après Nellensteyn la stabilité d'une solution

colloïdale de bitume est surtout déterminée par la tension interfaciale entre la phase continue et la phase dispersée. Opérant sur des solutions artificielles préparées en émulsionnant du carbonblack pur dans des solvants organiques l'auteur a pu constater une influence analogue de la tension superficielle du solvant. En ajoutant à une telle émulsion stable dans du nitrobenzène où de la pyridine un excès de trichloréthylène, d'alcool ou d'éther de pétrole le système flocule immédiatement. L'auteur étudie colorimétriquement la décoloration de trois solutions nitrobenzéniques de brai dont la première est coagulée par C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et filtrée, la seconde traitée par électrophorèse pour éliminer la phase dispersée, la troisième traitée par électrophorèse puis coagulée par C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. La coagulation par C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> n'affecte qu'une partie du système discontinu. Les résines en solution moléculaire dans le nitrobenzène s'associent, s'insolubilisent et floculent partiellement. Si on coagule par C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> une solution de brai, essore le coagulat et si on le réémulsionne dans du nitrobenzène on constate en répétant ce processus que la quantité de matière coagulée diminue à chaque opération. La fraction des goudrons et brais dite insoluble dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> n'est pas identique à la phase dispersée du système initial. Les réserves dissoutes dans la phase dispersée ne jouent pas le rôle de colloïde protecteur. Il doit aussi exister des différences fondamentales dans le comportement colloïdal des particules en fonction de leur taille. J. BASTICK.

Densité optique des solutions colloïdales de gomme-gutte en présence de soude; Boutaric A. et Anglade-Thévenet S. (C. R., 1946, 222, 662-663). — La densité optique est déterminée par un spectrophotomètre visuel. Lorsque la concentration de soude croît, la densité optique varie en passant par des maximum et minimum successifs. La densité optique diminue avec le temps pour de faibles teneurs en soude, et tend vers une limite après passage par un minimum. Au-dessus d'une certaine teneur en soude, le minimum et la limite sont confondus et obtenus instantanément. On peut expliquer ces phénomènes par la fixation des ions Na+ et OH- sur les particules de résine et par la neutralisation progressive des acides. F. BOUQUET.

Rigidité des milieux thixotropiques; AMIOT R. (C. R., 1947, 224, 388-389). — L'auteur utilise la méthode de Schwedhof pour étudier la rigidité d'un sol d'hydrate ferrique à 46 g par litre auquel on ajoute une solution de HONa pour réaliser un mélange thixotropique. L'appareil a été étalonné avec des gelées d'agaragar de concentration variable dont les rigidités ont été déterminées par Michaud. Pour des mélanges de même concentration en HONa la rigidité augmente avec r, d'abord lentement puis de plus en plus vite. Pour une même durée de repos r des mélanges avant la mesure la rigidité est une fonction très rapidement croissante de la concentration c en HONa. Les résultats obtenus peuvent être représentés par une relation de la forme:  $\mu = k.C^m.\theta^n$ . ( $\mu = \text{coefficient de}$ M. MOREAU. rigidité).

Étude des phénomènes d'électrophorèse à l'aide d'une balance; SACK H. (C. R., 1946, 222, 1495-1496). — Description d'un dispositif qui utilise

le plateau d'une balance comme électrode. On augmente la sensibilité de la balance, grâce à un petit miroir qui réfléchit un spot lumineux. On a appliqué l'appareil à l'étude de bitume.

RICHET.

Détermination de la taille des particules par transmission spectrale; Bailey E. D. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 365-370). — Simple méthode utilisant le spectre de transmission en lumière visible et en lumière infra-rouge. La méthode est basée sur la relation empirique existant entre la taille des particules, l'indice de réfraction et la longueur d'onde de la lumière. Les résultats sont comparés avec ceux fournis par les autres méthodes.

H. RICHET.

Méthode de sédimentation par centrifugation pour la distribution des particules par taille; Jacobsen A. E. et Sullivan W. F. (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, 18, 360-364). — Les auteurs utilisent une méthode analogue à celle de Oden. Point de vue théorique et point de vue pratique. Cas du bioxyde de titane dans l'huile. Appareil. Analyse micrographique. Courbes de sédimentation. Influence de la forme des particules. Bibliographie.

H. RICHET.

Remarques sur la signification de la mesure photométrique des suspensions; Dognon A. (J. Chim. Phys., 1946, 43, 61-65). — Il est nécessaire de choisir le procédé de mesure optique d'une suspension selon le but envisagé. Par deux mesures d'absorption, on peut déduire les principales caractéristiques utiles de la diffusion; ces paramètres permettent de mettre en évidence certaines particularités intéressantes dans l'évolution d'une suspension. 

H. RICHET.

Une méthode de mesure du pouvoir stabilisant des extraits de mousse d'Irlande; Rice F. A. H. (Canad. J. Research, 1946, 24 B, 20-27). — Les extraits aqueux de mousse d'Irlande (Chondrus crispus) sont utilisés pour maintenir en suspension des corps insolubles (chocolat au lait). L'agent actif est un polysaccharide (gélose ou carragahen). La méthode employée mesure la quantité en g de sels minéraux (ClAg, SO<sub>4</sub>Ba, oxalate de calcium) maintenue en suspension par gramme d'extrait. Cette relation se traduit par une équation logarithmique représentée graphiquement par une droite.

Théorie des propriétés rhéologiques des dispersions; Frölich H. et Sack R. (Proc. Roy. Soc., London, 1946, 185. 415-430. — Théorie de l'écoulement des substances douées de propriétés élastiques. On traite le cas de systèmes à deux phases, formant une solution colloïdale ou une dispersion de micelles solides enrobées dans un fluide visqueux. Les micelles sont supposées des sphères élastiques incompressibles et le fluide est traité suivant les lois de l'hydrodynamique classique. Les équations différentielles obtenues renferment 3 paramètres qui, dans le cas de dispersions, peuvent être déterminés à partir des compositions et des propriétés des composants. Les expériences manquent pour un contrôle précis de la théorie; comparaison avec des mesures sur les bitumes.

M. BASSIÈRE.

Suspensions de fines particules dans les liquides organiques; Bloomquist C. R. et Shutt R. S. (Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 827-831).

\* Propriétés générales des aérosols; Avy M. A. (Sécur. Prévent. Feu, 1945, 23, 148-150, 167). — Formation des aérosols par broyage mécanique et condensation; rappel de la formule de Stokes, du mouvement brownien; action du champ électrique, du champ calorifique, de la lumière, etc. Moyens de protection.

Sédimentation au laboratoire; WARD Henry T. et KAMMERMEYER Karl (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 622-626).

Disparition de capillaires au cours du séchage d'un gel poreux; Banks W. H. et Barkas W. W. (Nature, 1946, 158, 341-342). — Dans le cas du séchage d'un matériau déformable contenant des capillaires remplis d'eau, cette eau, retenue par les forces de capillarité, s'évapore pour une certaine pression de vapeur extérieure, mais la tension superficielle du liquide tend à réduire à nouveau le diamètre du capillaire jusqu'à un autre état d'équilibre. Dans certains cas, les forces de tension superficielle augmentent plus vite que la résistance à l'écrasement du capillaire et celui-ci disparaît finalement. Calcul des valeurs caractéristiques. Application au séchage du bois.

Transformation des cristaux d'acides gras en cristaux de savons métalliques et relation entre la température et la tension superficielle des couches mono-atomiques; Trapeznikov A. (C. R. Acad. Sc. U. R. S. S., 1945, 47, 344-347). — Les cathions pénètrent dans les cristaux de l'acide gras. Ceci peut se faire en plusieurs paliers suivant la température du milieu et les variations polymorphiques qui l'accompagnent. C. BÉCUE.

Topographie de la polymérisation des hydrocarbures en émulsions; Yurzhenko A. et Kolechkova M. (C. R. Acad. Sc. U. R. S. S., 1945, 47, 348-350). — Le monomère passe à l'état de dissolution colloïdale dans la phase aqueuse, il se concentre dans les micelles de savon, puis des globules de polymères se forment, ils sont stabilisés par l'agent émulsifiant. Ainsi l'agent émulsifiant a une action spécifique dans la dissolution du monomère et la stabilisation du polymère. Ceci explique l'inaction des émulsifiants solides, et l'importance de la concentration de l'agent.

Interaction des cristaux des acides gras hydratés avec les électrolytes; leur polymorphisme et leur équilibre avec les couches monoatomiques; Trapeznikov A. (C. R. Acad. Sc. U. R. S. S., 1945, 47, 275). — Lors de la formation d'une couche monomoléculaire à partir d'un cristal d'acide palmitique la tension varie en fonction du temps et de la température. Les hydrates liquides anisotropes forment des solutions troubles, ceci ne se produit pas avec les cristaux anhydres. Les anomalies des courbes obtenues avec des solutions de chlorure de sodium s'expliquent par l'action des ions Ca++ sur les molécules du cristal. C. BÉCUE.

# SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Reconnue comme Établissement d'utilité publique par décret du 15 janvier 1881.

44, RUE DE RENNES, PARIS (VI°).

COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE.

### ASSEMBLÉE GÉNÉRALE ET SÉANCE DU 17 JANVIER 1947.

I. — Assemblée générale.

Présidence de M. E. BAUER.

Dès l'ouverture de la séance, il est procédé au scrutin pour l'élection de huit Membres du Conseil et pour le renouvellement du Bureau.

Le résultat des votes sera proclamé en fin de séance après le dépouillement par les scrutateurs, MM. Bruck, Guyot et Hulot.

...M. le Président donne la parole à M. Blondin, pour la lecture du rapport de la Commission des comptes sur l'exercice 1945-1946.

#### MESSIEURS,

Nous avons l'honneur de soumettre à votre approbation les comptes de l'exercice 1945-1946 (année 1946) de notre Société.

Les comptes, détaillés par chapitres et annexés au présent rapport peuvent être résumés ainsi :

1º Le montant total des recettes de l'exercice a été de 316 173,75 fr., contre 101 401,60 fr. pour l'exercice précédent, soit une augmentation de 214 772,15 fr.

Ce supplément de recettes provient en partie du relèvement du taux de la cotisation voté par l'Assemblée générale dans sa séance du 18 janvier 1946, mais également des versements volontaires d'un certain nombre de Membres à vie qui ont bien voulu répondre à l'appel de votre Bureau et des recettes importantes encaissées au titre de l'Exposition d'Appareils et d'Instruments de Physique dont votre Société avait décidé, malgré les difficultés de l'heure présente, de reprendre la tradition. Grâce au dévouement inlassable de notre Agent général, M. Hulot, cette première manifestation d'aprèsguerre, tenue à la Sorbonne, dans les salons de l'Université que M. le Recteur de l'Académie avait bien voulu mettre à notre disposition, fut un plein succès tant au point de vue présentation que financier. Les dépenses effectuées au cours de l'exercice qui ne soulèvent aucune observation de notre part, également en augmentation, se sont élevées à 283 849,00 fr, d'où il résulte un excédent de recettes sur les dépenses de 32 323,85 fr contre 12 397,15 fr en 1945.

2º Les recettes du fonds de réserve, représentées par les souscriptions des Membres à vie admis au cours de l'exercice et par des remboursements de valeurs en portefeuille, se sont élevées à 32 088,40 fr. Les dépenses, occasionnées par l'achat de valeurs en remploi de celles remboursées, ont été de 13 863,30 fr, laissant au fonds de réserve un solde bénéficiaire de 18 225,20 fr.

3º Au poste « Trésorerie » figure le montant des soldes disponibles en caisse et dans les établissements de crédit, soit au total, une somme de 229 181,05 fr dont nous avons pu constater l'existence.

4° La situation financière de notre Société fait ressortir à l'actif: 1° le montant du fonds de réserve, soit 847 144,00 fr, constitué par diverses obligations et rentes françaises, valeurs évaluées au prix d'achat; 2° le montant du portefeuille acheté en dehors du fonds de réserve s'élevant à 90 051,90 fr; 3° le solde de 229 181,05 fr du chapitre Trésorerie; ces deux derniers postes, totalisant 319 235,95 fr représentant l'actif immédiatement réalisable.

A cet actif s'ajoutent, pour mémoire, 444 actions de la Société anonyme *Journal de Physique*, 3773 ouvrages divers, ainsi que le montant des cotisations arriérées restant à recouvrer.

Au passif figurent une somme de 42 085, 10 fr en dépôt pour le compte du Comité français de Physique pure et appliquée et, pour mémoire, la fourniture des exemplaires des numéros du *Journal de Physique* de juin à octobre 1946, non encore facturés.

La situation du fonds de réserve fait ressortir, d'après les versements inscrits à ce poste, un montant total de 738 621,85 fr; ce fonds de réserve est donc largement couvert par les diverses valeurs, obligations et rentes françaises dont le remploi est obligatoire et figurant à l'actif, du fait des conversions, pour la somme de 847 144 fr indiquée plus haut.

D'après le tableau statistique des membres de notre Société, il a été enregistré 51 admissions au cours de l'exercice, contre 22 radiations par décès ou démissions. L'effectif des sociétaires inscrits au 1er novembre 1946 est de 1144, dont 356 membres à vie.

Les comptes, dont nous venons de vous donner connaissance, et que nous vous demandons d'approuver, représentent la situation financière exacte de notre Société au 31 octobre 1946.

Bien que les résultats de l'exercice 1946 soient dans l'ensemble satisfaisants, nous devons attirer votre attention sur les recettes exceptionnelles auxquelles nous avons fait allusion : les versements volontaires par les anciens membres à vie et le résultat de l'Exposition. Si, comme nous sommes en droit de l'espérer, les prochaines Expositions se soldent par un bénéfice au moins égal, nous ne pouvons plus compter pour les exercices futurs sur les rentrées dues aux versements volontaires dont le montant augmente sensiblement le solde bénéficiaire des recettes sur les dépenses. Aussi pour assurer l'équilibre financier des prochains exercices dont certains postes présentent déjà une augmentation sur l'exercice 1946, votre Conseil a été dans l'obligation d'envisager une nouvelle augmentation du taux des cotisations et a décidé, dans sa séance du 29 novembre 1946 de proposer à l'Assemblée générale de modifier l'article XXIII des Statuts (règlement

intérieur) qui fixe le montant de la cotisation annuelle. Vous aurez à vous prononcer, par une résolution spéciale sur cette proposition d'augmentation du taux des cotisations, proposition que nous vous demandons de bien vouloir adopter.

Le rapport de la Commission des Comptes sur l'exercice 1945-1946 mis aux voix est adopté.

M. le Président, après avoir constaté que le quorum était atteint pour la validité du vote, met aux voix la modification à Particle XXIII des Statuts (règlement intérieur) proposée par le Conseil.

Cette modification est adoptée à l'unanimité.

Il est décidé dans les mêmes conditions que l'application de cette décision partira du 1ex novembre 1946, commencement de l'exercice 1946-1947 (année 1947).

En conséquence, à partir du 162 novembre 1946, l'article XXIII du titre VI du règlement intérieur est ainsi modifié :

ARTICLE XXIII. — Le minimum des cotisations des diverses catégories de membres est fixé par l'article III des Statuts.

La cotisation annuelle est de :

300 fr pour les membres isolés domiciliés à Paris, Seine et Seine-et-Oise.

250 fr pour les membres isolés des Départements ou Colonies. 400 fr pour les membres isolés domiciliés à l'Étranger.

600 fr pour les collectivités de Paris, Seine ou Seine-et-Oise. 550 fr pour les collectivités des Départements ou Colonies. 800 fr pour les collectivités étrangères.

Tous les membres paient un droit d'entrée de 50 fr.

La qualité de Membre à vie s'obtient par le paiement d'une somme égale à vingt fois le montant de la cotisation annuelle; ce paiement peut se faire en quatre annuités consécutives.

Les collectivités ne peuvent être inscrites comme membres à vie.

En fin de séance, M. le Président proclame le résultat des votes :

#### Élection de huit Membres du Conseil.

Nombre de votants : 151.

Bulletins nuls : 1.

Ont obtenu:

MM.	A.	GUINIER				v 3											I	47	voix	élu.
	A.	LALLEM	AND.							ı		 ٠.			:		I	49		
	Y,	LE GRA	ND.	 ,								 					1 6	48	Johnson	-
	M.	VÉRON.										 			i		1	50	_	
	E.	DUBOIS.							į.					i		į,	I	49		
	P.	ROUARD						,			٠, ٠	 					I	49		٠
	DE	GROOT.										 					1	50		_
	H.	HULUBI	31		. ,							 , ,	٠				I	21	-	-

MM. JAUSSERAN, NICOLLE, VIGNERON, SAVEL, MAGNAN, ROSENFELD, WEIGLÉ (Genève) ont obtenu chacun une voix.

M. Pienkowsky (Varsovie), 20 voix.

M. LANDSBERG (U. R. S. S.), 3 voix.

### Élection du Bureau.

Nombre de votants : 70. Bulletins nuls : 0.

Vice-Président				voix, élu.
Secrétaire général	M.	P. JACQUINOT.,,	70	Secretary Secure
Secrétaire	M.	J. TERRIEN	70	Street, Street,
Vice-Secrétaire	М.	J. P. MATHIEU	67	second Prince

En conséquence, pour l'année 1947, le Burcau est ainsi

им	E. BAUER	Président.
12112.	A. DE GRAMONT	Vice-Président.
	P. JACQUINOT	Secrétaire général.
	J. TERRIEN	Secrétaire.
	P. J. MATHIEU	Vice-Secrétaire.
	G. Yvon	Trésorier.

#### II. - Séance ordinaire.

#### Président M. E. BAUER.

M. BAUER, prenant la présidence, tient à rappeler, avant tout, le souvenir d'un des anciens Présidents de la Société de Physique, Paul Langevin, qui vient de mourir. Paul Langevin fut son maître et son ami. C'est à lui qu'il doit comme beaucoup d'hommes de sa génération, presque tout ce qu'il sait en Physique.

L'admirable enseignement, qu'il fit au Collège de Frances à partir de 1902, tint sans cesse au courant des découverte, les plus récentes, les jeunes Français qui s'étaient trop habitués à se borner aux vieux programmes de licence ou d'agrégation.

On ne peut que rappeler brièvement les principales découvertes de Langevin : sa belle thèse, à la fois expérimentale et théorique, sur les ions gazeux; la découverte des gros ions de l'atmosphère, qui eut tant d'applications industrielles; son travail capital sur la théorie du diamagnétisme et du paramagnétisme; ses recherches sur l'électromagnétisme qui aboutirent à la loi d'inertie de l'énergie, qu'il trouva à peu près en même temps qu'Einstein et qu'il ne publia jamais comme beaucoup d'autres de ses travaux.

C'est lui qui, le premier, observa que les différences entre masses atomiques et nombres entiers étaient une mesure de l'énergie de formation des atomes (nous disons aujourd'hui des noyaux) à partir d'un élément unique simple (nous savons aujourd'hui, qu'il y en a deux : le proton et le neutron).

Pendant la guerre de 1914-1918, il s'occupa surtout avec Schilowsky) de la détection des sous-marins par les ultrasons. Ce fut encore un admirable ensemble de travaux expérimentaux et théoriques. Ses appareils à quartz piézoélectrique sont devenus classiques. Il ouvrit ainsi tout un nouveau domaine à la recherche.

Après la guerre, l'activité de Langevin fut surtout d'ordre

Du temps où des hommes, comme Paul Langevin, Jean Perrin, Cotton, Fabry, assistaient régulièrement, avec leurs jeunes élèves, aux séances de la Société de Physique, il y avait souvent des discussions animées et même parfois passionnées, sur les sujets nouveaux. Il faut souhaiter que cette tradition reprenne; il faut, que la Société de Physique soit un centre vivant, où les jeunes n'hésitent pas à poser des questions et à donner leur avis, où des liens s'établissent entre physiciens appartenant à différents laboratoires, où les opinions s'affrontent et où naissent des idées nouvelles.

Au nom de toute la Société de Physique, M. Bauer exprime ses regrets du départ de M. Fleury, Secrétaire général, appelé au Secrétariat général de l'Union internationale de Physique. Tout le monde sait avec quel inlassable dévouement, avec quel talent d'organisateur M. Fleury a occupé son poste à la Société de Physique. Nous espérons qu'il continuera à s'y intéresser et à nous aider de ses conseils.

### M. P. FLEURY prend ensuite la parole:

### CHER PRÉSIDENT, CHERS COLLÈGUES.

La tradition veut que le Secrétaire général qui cède la place à un plus jeune présente ses adieux. Il faut bien lui permettre de remercier ceux qui l'ont aidé dans sa tâche, de s'excuser pour ce que celle-ci a eu d'incomplet, de faire encore quelques suggestions et d'adresser un appel pour que notre Société soit de plus en plus efficace....

Mes remerciments iront à nos Présidents successifs, toujours prêts à donner leurs avis ou leur appui, à M. Bauer, à M. Joliot, dont les interventions sont souvent si utiles, — à nos anciens Présidents, M. Cotton, M. Cabannes, M. Pérard, qui accordent à notre Société une vigilante sollicitude, — aux membres du Conseil qui viennent nombreux à ses réunions, et y apportent de fécondes suggestions, — à ceux de nos collègues qui ont accepté de présenter des exposés ou même des conférences, dans des conditions quelquefois difficiles, notamment lorsqu'un incident imprévu modifiait au dernier moment le programme d'une réunion, — enfin à M. Hulot, mainteneur des traditions, qui voit se succéder les Secrétaires, et apporte toujours ses soins attentifs à l'envoi des convocations, au recouvrement des cotisations, à l'organisation de l'exposition.

C'est à eux tous que notre Société doit d'avoir pu maintenir une activité partielle jusqu'à la libération, et organiser depuis lors, en plus de son travail normal, quelques manifestations dont on souhaite qu'elles aient pu être utiles.

J'espérais faire plus et mieux; vous savez les difficultés de l'époque actuelle, et les devoirs nouveaux qui m'amènent à cesser, plus tôt que je l'avais prévu, de me consacrer à la tâche que vous m'aviez confiée. Je le fais bien à regret, mais sans remords, sachant que la Société n'y perdra pas.

J'aurais voulu voir paraître plus rapidement les volumes des conférences rapports; j'espérais mener à bien un projet dont nous parlions récemment avec M. Cabannes, celui d'un hommage, qu'ont retardé les circonstances (nous attendions en particulier, la rédaction d'un volume jubilaire), au maître que nous admirons tous, et pour qui ses anciens élèves ont tant de reconnaissance et de respectueuse affection, à M. Cotton.

J'aurais souhaité aussi voir augmenter, plus encore que le nombre des membres de notre Société, leur assiduité à nos réunions, et la fréquence de leurs interventions au sujet des communications présentées. Mais là, c'est à chacun de nous qu'il appartient d'agir.

Si, comme je l'espère, vous ratifiez les propositions de votre Conseil, on peut prédire à celui qui va être élu une longue et féconde carrière de Secrétaire général; qu'il reçoive pour lui et pour la Société mes vœux les plus cordiaux.

M. le Président souhaite la bienvenue à M. le Professeur Heitler de Dublin et à M. J. Weyssenhoff, Professeur à l'Université de Cracovie qui assistent à la séance.

Aucune observation n'étant présentée à propos des communications faites à la dernière séance, le procès-verbal de cette séance du 20 décembre est adopté.

M. le Président fait part du décès de M. F. Drouin, Ingénieur au Vésinet et adresse à la famille les condoléances de la Société.

Les demandes d'admission suivantes sont présentées sur lesquelles il est statué de suite.

Sont admis comme membres de la Société française de Physique :

MM. Botteux (Henri), Chef de travaux à l'Institut agronomique, 95, avenue Gambetta, Paris (20°), présenté par MM. A. Kastler et M. Servigne.

MARTIN (Armand), Ingénieur, 24, avenue Carnot, à Maisons-Laffitte (Seine-et-Oise), présenté par MM. H. Muraour et J. Hulot.

A cette séance a été faite une conférence par M. le Professeur HETTLER de l'Université de Dublin sur la production du méson et l'origine de la composante molle de la radiation cosmique.

# L'origine des composantes molles et dures des rayons cosmiques;

par M. HEITLER.

Au níveau de la mer et aux altitudes moyennes, le rayonnement cosmique est formé de deux composantes : électrons (ou composante molle), mésons (ou composante dure). Il est très vraisemblable que dans la très haute atmosphère la composante dure soit, en fait, formée de deux sortes de particules, à savoir les mésons et la radiation primaire. On déduit ceci du fait que la composante dure, contrairement à la composante molle, croît continuellement jusqu'à la limite de l'atmosphère. Ce fait ne peut être attribué aux mésons parce que les mésons n'existent certainement pas dans la radiation primaire. Il est maintenant presque certain que la radiation primaire est formée, en majorité, de protons, et peut-être, mais ceci n'est pas certain, pour une faible part, d'èlectrons.

La création des mésons peut être expliquée par des chocs, entre les protons primaires et les noyaux de l'air. Ce processus est analogue au Bremsstrahlung

$$P + P \rightarrow P + N + Y^{+},$$

$$P + N \rightarrow P + P + Y^{-}$$

$$(P = proton, N = neutron, Y = méson).$$

Le calcul des sections efficaces Φ montre que celles-ci sont de l'ordre de grandeur de  $\left(\frac{\hbar}{\mu.c}\right)^2$  ( $\mu$ , masse du méson) si le proton a une énergie  $\gg Mc^2$  (M, masse du proton). Cette section efficace est très grande,  $\frac{\hbar}{\mu.c}$  étant de l'ordre de grandeur de la distance de deux nucléons dans un noyau. Il s'ensuit que dans un passage à travers un noyau, plusieurs mésons sont en général créés, ce phénomène a d'ailleurs été observé. D'autre part les calculs récents de Cécile Morette ont montré que pour  $E \ll Mc^2$  la section efficace est environ 1000 fois plus petite que les précédentes (cette valeur serait beaucoup trop faible pour expliquer la création des mésons à la limite supérieure de l'atmosphère). La raison de cette croissance très rapide de  $\Phi$  dans la région de  $E \sim Mc^2$  est la suivante : L'interaction de spin dans le potentiel nucléaire doit être analogue à l'interaction entre deux dipôles magnétiques ponctuels. Mais une telle interaction croît comme  $\frac{1}{r^3}$  lorsque rest petit. Ce qui est incompatible avec la fonction d'onde. Møller et Rosenfeld ont essayé d'éliminer cette difficulté en supposant l'existence de deux sortes de champ mésonique (pseudoscalaire et vectoriel dont les spins sont respectivement o et 1). Dans cette combinaison, le potentiel décroît comme  $\frac{1}{r}$  (pourvu que les nucléons soient au repos ou se déplacent lentement) et cependant dépend de la direction des spins. Par contre, si la vitesse relative des nucléons est très grande (c'est-à-dire comparable avec c) l'interaction est de nouveau proportionnelle à  $\frac{1}{r^3}$ . Dans les chocs qui produisent des mésons les petites distances r contribuent essentiellement. Il est clair qu'alors 4 croît très rapidement quand la vitesse des nucléons s'approche de c.

Les mésons observés au niveau de la mer sont très probablement pseudoscalaires et non pas vectoriels. Møller et Rosenfeld supposent que les mésons vectoriels ont une vie moyenne excessivement courte et qu'ils se désintègrent peu de temps après avoir été créés. Cette hypothèse offre une explication pour l'origine de la composante molle, car il est clair qu'on ne doit pas se servir de l'hypothèse d'un rayonnement primaire uniquement composé d'électrons. Les intensités de la composante molle pourraient juste être expliquées par la théorie des cascades si tous les rayons primaires étaient des électrons. Mais, cette explication n'est pas correcte, car une grande proportion (au moins la moitié)

du rayonnement primaire consiste en protons. La désintégration des mésons vectoriels donne naissance à une composante molle intense. En fait, des calculs récents par Sheila Power ont montré que la totalité de la composante molle peut être expliquée par la désintégration des mésons vectoriels. La position du maximum de la composante molle est due à deux facteurs: D'abord la majorité des mésons est créée dans les deux ou trois premières collisions entre les protons primaires et les noyaux de l'air, mais le maximum est ensuite déplacé vers les altitudes inférieures par multiplication dans les cascades.

Il n'est évidemment pas exclu qu'une partie de la composante molle puisse être due à des électrons primaires. On ne pourra décider cela que lorsqu'on connaîtra la radiation

primaire.

A la suite de cette communication, quelques observations ont été présentées par MM. F. Perrin, P. Auger et Rogozinski.

MM. P. Auger et Francis Perrin posent une question relative à l'angle de dispersion des gerbes à laquelle M. Heitler répond brièvement.

M. Rogozinski demande ensuite à M. Heitler, qui a parlé de la production de la composante molle par les mésons, de dire quelques mots sur la production des mésons à partir de la composante molle et en particulier à partir des photons.

En réponse, M. Heitler indique que le processus

$$hv + P \rightarrow Y + N$$

a été bien envisagé, mais que la section efficace correspondante est faible en comparaison avec celle du premier processus.

M. Rogozinski prie ensuite M. Heitler de bien vouloir donner quelques précisions sur les résultats concernant les protons négatifs, résultats obtenus par l'École de Dublin.

. M. Heitler répond que, d'après les calculs, on devrait s'attendre à trouver dans le rayonnement cosmique une certaine proportion de particules négatives parmi les particules ayant une masse égale à celle d'un proton. Dans le domaine des énergies, où ces particules peuvent être caractérisées relativement aisément d'après leur ionisation et leur parcours, la proportion des protons négatifs serait de l'ordre de 10 3.

### SÉANCE DU 21 FÉVRIER 1947.

Présidence de M. E. BAUER.

Aucune observation n'étant présentée à propos de la communication faite à la séance du 17 janvier, le procès-verbal de cette séance est adopté.

M. le Président communique les demandes d'admission suivantes sur lesquelles il est statué de suite.

Sont élus Membres de la Société française de Physique: MM. Brochard (Jean-Yves), Agrégé de Physique, Attaché de Rocherches au C. N. R. S., 64, rue Claude-Bernard, Paris (5°), présenté par MM. A. Cotton et P. Jacquinot.

CHAPELLE, Agrégé de Physique, Attaché au C. N. R. S., au Laboratoire de l'École Normale supérieure, 24, rue Lhomond, Paris (5°), présenté par MM, J.-P. Mathieu et A. Kastler.

Dufour (Charles), Agrégé de Physique, Attaché de Recherches au Laboratoire de l'Électroaimant, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise), présenté par MM. A. Cotton et P. Jacquinot. GAUME (François-Léon), Agrégé de Physique, Attaché de Recherches au Laboratoire de l'Électroaimant, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise), présenté par MM. A. Cotton et S. Rosenblum.

Lesage (Marc), Ingénieur I. E. C., Attaché de Recherches au C. N. R. S., 23, rue des Peupliers, Paris (13°), présenté par MM. A. Dauvillier et A. Rogozinski.

MATTLER (Joseph), Docteur ès sciences, Assistant à la Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris (5°), présenté par MM. M. Curie et J. Lecomte.

Voisin (André-Gaston), Stagiaire de Recherches au C. N. R. S., 17, quai Voltaire, Paris (7°), présenté

par MM. A. Dauvillier et A. Rogozinski.

BONET-MAURY (Paul-Albert-Antoine), Maître de Recherches au Laboratoire de l'Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5°), présenté par MM. F. Joliot et M. Frilley.

Deux communications ont été faites au cours de cette séance :

1. Mesure des hautes tension de crête par diffraction d'électrons, par MM. J.-J. TRILLAT et J. BARRAUD.

2. Sur le pouvoir séparateur du microscope électronique électrostatique, par M. P. Chanson.

# 1. — Mesure des hautes tensions de crête par diffraction d'électrons;

par MM. J.-J. TRILLAT et J. BARRAUD, (Laboratoire des rayons X, Bellevue).

Les auteurs étendent à la mesure des tensions de crête d'un courant périodique quelconque, la méthode employée par l'un d'eux (J.-J. Trillat, R. G. E., 55, 1946, p. 307-311) pour la mesure des hautes tensions continues.

La tension à étudier, dont seules interviennent les alternances négatives, est appliquée à la cathode d'un diffracteur d'électrons. Les électrons du faisceau possèdent toutes les vitesses correspondant aux tensions comprises entre la tension minimum et la tension maximum. Ils sont diffractés par une substance étalon, par exemple un monocristal ou une poudre d'intervalles réticulaires bien connus.

Le diagramme présentera donc, dans le cas d'un monocristal, au lieu de points, des taches allongées en « comètes », et dans le cas d'une poudre, des anneaux étalés au lieu d'anneaux fins. On montre facilement que la tête de la « comète » ou le bord interne des anneaux correspondent à la tension maxima.

Les différentes causes d'erreur sont discutées. La précision est de l'ordre de 1 pour 100 meilleure que celle des voltmètres à haute tension employés habituellement.

# 2. — Sur le pouvoir séparateur du microscope électronique électrostatique;

par M. P. Chanson,

(Laboratoire de Physique générale du Collège de France).

Exposé général sur les systèmes centrés de l'Optique électronique électrostatique. Étude des éléments du premier ordre et des aberrations de sphéricité. Influence des effets de relativité dans le cas des électrons très accélérés.

Expression du pouvoir séparateur de l'objectif du microscope électronique électrostatique, compte tenu de la diffrac-

tion.

Projet d'un microscope protonique permettant une amélioration d'environ 10 sur le pouvoir séparateur, c'est-à-dire un grossissement de l'ordre de 600 000.

Projections d'abasques et de photographies.

A la suite de cette communication, M. P. GRIVET fait les 1. - Exposé général des récents progrès expérimentaux remarques suivantes :

La discussion des possibilités actuelles du microscope conique est incomplète si l'on ne fait intervenir que l'aberration de sphéricite et la diffraction, comme facteurs limitant le pouvoir séparateur. Les étuoes menées par MM. Bertein, Bruck et Grivet sur l'objectif électrostatique à électrons ont en effet mis en lumière le rôle essentiel de la précision mécanique de réalisation; à cet égard l'organe sensible est le diaphragme central de l'objectif, qui doit atteindre dans sa forme une symétrie de révolution si parfaite qu'il est difficile de la réaliser pratiquement. En fait dans les objectifs actuels, ce sont les écarts à la symétrie de révolution de cette pièce qui limitent la finesse des images. Il suffit que le trou du diaphragme central présente une très faible ellipticité, quelques microns pour la différence des axes de l'ellipse, sur une valeur moyenne de 1,5 millimètre pour expliquer entièrement que la valeur du pouvoir séparateur mesuré soit de 5 à 8 fois moins bonne, que la valeur théorique, que laisse prévoir la formule en racine quatrième qui ne tient compte que de la sphéricité et de la diffraction. L'influence de ces défauts mécaniques est la même sur la marche des ions : elle empêche donc tout progrès par l'emploi des ions, tant qu'on n'aura pas mis expérimentalement en œuvre les moyens qu'a découvert M. Bertein pour corriger l'effet des défauts mécaniques et qu'il décrira dans une prochaine communication à la Société de Physique.

#### SÉANCE DU 21 MARS 1947.

Présidence de M. E. BAUER.

Aucune observation n'étant présentée à propos des communications faites à la séance du 21 février, le procès-verbal de cette séance est adopté.

M. le Président souhaite la bienvenue à M. le Professeur F. Ehrenhaft, de l'Institut de Physique de Vienne.

M. le Président fait part à la Société des décès de M. le Chanoine Palfray, Professeur de Chimie organique à l'Institut catholique.

M. le Docteur Réснои, Professeur d'Électroradiologie à la Faculté de Médecine de Bordeaux, victime des rayons X. M. Rougier, Directeur de l'Observatoire de Bordeaux.

M. le Président communique les demandes d'admission suivantes sur lesquelles il est statué de suite.

Sont élus membres de la Société française de Physique : MM. FLEURY (Jacques-Jean), Aide astronome à l'Observatoire de Floirac, 31, rue des Vignerons, à Bordeaux. (Gironde), présenté par MM. J. Rösch et R. Guizon-

Jouer (Louis-Hippolyte), Homme de sciences, Ermitage Outremonde à Saint-Servan-sur-Mer (Ille-et-Vilaine).

LE-VAN-THOÏ, Docteur ès sciences, Ingénieur chimiste, 26, rue Servandoni, à Bordeaux, présenté par MM. A. Rousset et R. Lochet.

Nahmias (Maurice), Assistant au Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France, 13, rue Colbert, à Châtenay-Malabry (Seine), présenté par MM. P. Savel et J. Surugue.

Deux communications ont été faites par MM. L. Leprince-Ringuet et par le Professeur F. Ehrenhaft de Vienne.

# dans la connaissance du méson;

par M. LEPRINCE-RINGUET.

Les récentes découvertes expérimentales concernant le méson intéressent surtout, d'une part, sa création, d'autre part, sa disparition.

Il apparaît que la disparition du méson par désintégration complète en un électron et un neutron ne se produit que pour les mésons positifs. Les mésons négatifs sont absorbés à la fin de leur parcours par les noyaux des atomes : ils leur communiquent, sous forme d'excitation, l'énergie correspondant à leur masse et le noyau se désintègre sous l'effet de cette excitation considérable. Ce phénomène très important a été pressenti dans l'étude des composantes du rayonnement cosmique et il a été découvert récemment par Occhialini, Powel et Perkins.

Dans le domaine de la production du méson par multiplicités, à partir de l'action d'un rayonnement primaire nucléaire sur les noyaux atomiques, des progrès notables ont été aussi réalisés.

### 2. — Le mouvement général de la matière qui a six degrés de liberté dans un champ se produit en hélice;

par M. Félix Ehrenhaft (de Vienne).

Si deux plaques métalliques sont placées en face l'une de l'autre et chargées, l'une positivement et l'autre négativement, entre ces plaques, il existe un champ électrique uniforme dans le sens de Faraday.

Si un corps se déplace dans ce champ vers la plaque négative, nous disons que le corps a un excès de charge positive. Le mouvement du corps change de sens avec le champ. Il existe des charges électriques isolées positives ou négatives, des dipôles, et des corps neutres.

Jusqu'ici le concept du magnétisme était différent du concept de l'électricité. Comme on sait, Petrus Peregrinus raconte en 1269 une expérience réalisée par les Chinois, il y a 3 ooo ans : une « load Stone », un aimant, suspendue dans l'eau ou à sa surface, s'oriente toujours dans la direction Sud-Nord, dans le champ magnétique terrestre, mais il n'a aucun mouvement de translation vers le Nord ou vers le Sud. On en a conclu que chaque morceau de matière, si petit qu'il soit, a la même quantité de magnétisme nord ou sud et que le magnétisme existe seulement à l'état de dipôles.

Mais des expériences très sensibles commencées dans mon Institut de Vienne ont montré que dans le champ magnétique uniforme de la terre, des particules de nickel éclairées par la lumière se déplacent les unes vers le Nord, les autres vers le Sud, et si un champ extérieur est superposé pour annuler le champ terrestre, le mouvement de ces particules s'arrêts et elles se déplacent de nouveau lorsque le champ extérieur est supprimé [1].

En outre, de petites particules de différentes substances éclairées par la lumière, par exemple le cuivre, nickel, etc., se déplacent dans le champ magnétique uniforme, et renversent leur mouvement 100 fois et plus, en même temps qu'on renverse ce champ.

Deux conclusions découlent de ces faits. La première est que, comme l'avait dit Morichini [2], la lumière magnétise la matière. La deuxième est que les mouvements dans un champ magnétique homogène et leur renversement, quand le champ est renversé doivent s'expliquer de la même façon qu'on le fait en électricité, et un corps qui se déplace vers le Nord possède un excès de magnétisme Sud et vice versa. Ce sont des pôles séparés. J'ai appelé ce phénomène magnétophotophorèse.

H. Hertz disait que les pôles magnétiques séparés doivent

exister, et si une file de ces pôles se déplace, il y a un champ électrique autour d'eux.

De la poudre fine de différentes substances ne reste pas en repos dans un champ magnétique, comme en l'a cru jusqu'ici, mais les particules décrivent des trajectoires visibles en éclairage oblique, au microscope. Ces trajectoires sont dessinées sur le dessin que je vous montre. Vous voyez les mouvements de montée et de descente, pour des particules différentes, au même endroit ainsi que des trajectoires en hélice et des parties d'hélice. Mme Lily Rona Ehrenhaft a eu la bonne fortune d'observer à la même place deux particules se déplaçant en hélice toutes les deux vers le haut, l'une droite, l'autre gauche. Nous avons réussi à obtenir des clichés de ces mouvements. Vous pouvez voir une particule se déplaçant vers le haut en hélice dans un champ de 3 000 gauss faisant 40 tours réguliers dans 0,5 s. Le diamètre de ces tours est 10-2 cm, le pas de l'hélice étant 2,5.10-3 cm.

Dans le cliché suivant, on peut voir deux portions d'hélice, très suggestives, l'une à peu près horizontale, l'autre à peu près verticale: Dans le cliché suivant, vous voyez un groupe de particules qui éclate, chacune d'elles ayant une trajectoire hélicoïde. Pour ces expériences, on a utilisé une lumière assez faible. Mais, j'ai prouvé que la matière dans un champ magnétique homogène se déplace en l'absence complète de la lumière [3].

J'ai observé que dans un champ électrique constant homogène la matière se déplace en hélices dont les spires sont bien régulières, le mouvement se renversant également quand on renverse le champ. Pierre Tauzin a réussi à photographier ces hélices dans le champ électrique comme vous pouvez le voir sur les deux clichés qu'il a bien voulu me communiquer pour la communication que j'ai faite à Londres, dans le Laboratoire de Faraday, sur l'invitation de la Royal Institution le 12 février.

Donc, aussi bien dans le champ électrique, que dans le champ magnétique, des particules de forme sphérique ou irrégulière se meuvent en hélice.

Considérons maintenant un faisceau horizontal de lumière solaire. J'ai établi, il y a de nombreuses années que les particules de matière de même grandeur et même nature se déplacent dans le sens de la lumière (particules luminopositives), ou en sens inverse (particules lumino-négatives). Le mouvement de ces particules est renversé lorsque le faisceau est inversé. C'est la photophorèse longitudinale. Il existe aussi une photophorèse transversale, Les deux sortes de mouvement ont été confirmées par Pierre Tauzin.

Déjà à Vienne et spécialement aux États-Unis, j'ai trouvé que tous les mouvements photophorétiques se font en hélice, avec des spires régulières [4].

Donc, il n'y a pas de doute que la matière qui se meut dans ce champ magnétique homogène se meut en hélices et renverse son mouvement lorsqu'on renverse le champ. Si l'on emploie le concept de charge dans le sens de Maxwell, nous devons dire que ces corps sont chargés magnétiquement, par définition.

Il est très remarquable que des gouttelettes de solution aqueuse de chlorophylle sont très fortement lumino-négatives dans un faisceau lumineux, et qu'elles renversent le sens de leur mouvement lorsqu'on applique le champ magnétique. Donc la matière organique est chargée magnétiquement, et ceci est d'une grande importance pour la biologie et la médecine.

Jusqu'ici, on a cru qu'il existait seulement des dipôles magnétiques. D'après Ampère, un dipôle peut être remplacé par un courant circulaire, et dans la physique moderne par les spins des électrons. Dans cette voie, le tableau de l'électricité et du magnétisme était unilatéral, parce que le magnétisme était remplacé par l'électricité. Mais un pôle magnétique ne peut pas être remplacé par l'électricité, pas plus que l'électricité ne peut être remplacée par le magnétisme. Les charges magnétiques deviennent une entité comme les charges électriques.

Tous ces faits ont été trouvés parce que une méthode de

mesure des forces 10 000 fois plus sensible que les autres méthodes employées jusqu'alors à été développée par l'auteur.

Cette fois, nous ne trouvons pas seulement une charge magnétique, mais davantage, puisque le mouvement de la matière se fait en hélice dans les champs électriques, les champs magnétiques, et dans les champs de lumière. Maintenant je pose une question fondamentale. Partout dans le monde existent des champs électriques, des champs magnétiques et des champs de radiation. Donc, partout, dans le monde, si l'on observe avec des moyens sensibles le mouvement de la matière dans des champs de force, ce mouvement est en hélice. La question se pose de savoir si ceci contredit Galilée et Newton, en ce qui concerne le mouvement rectiligne des corps.

#### CONTREPARTIE ÉLECTRIQUE DE L'EXPÉRIENCE D'OERSTED.

Expérience [5]. - Un aimant alnico comprend deux pôles cylindriques recouverts de picéine ou de mica pour éviter toute action chimique. Une goutte cylindrique de chlorure de fer est placée entre les deux pôles. Cette goutte tourne en sens inverse des aiguilles d'une montre lorsqu'on regarde le pôle Sud. La rotation est indépendante de la lumière. En ajoutant de l'ammoniaque la rotation diminue; si l'on ajoute davantage d'ammoniaque la rotation cesse, encore davantage d'ammoniaque la rotation s'inverse. Ce phénomène ne peut pas être expliqué par les forces de Biot-Savart et Lorentz, ni par les mouvements de Faraday ou de Quincke. Si l'on appelle le tourbillon autour du fil qui relie les deux pôles d'une pile de Volta, l'action magnétique du courant électrique, nous devons appeler l'action rencontrée ici l'action électrique du courant magnétique. Jusque là, on croyait que seules les charges électriques se mouvant avec une vitesse voisine de celle de la lumière subissent une action du champ magnétique. Mais ici, on sait que des charges électriques au repos subissent aussi une action du champ magnétique. Peut-être est-ce là, la rotation autour des aimants que Maxwell chercha toute sa vie.

- [1] F. EHRENHAFT, Ann. de Physique, 1940, 13, p. 151.
- [2] Breweter, Manuel d'Optique, Paris, 1838, **150**. F. Ehrenhaft, Nature, 1941, **147**, p. 299. — F. Ehrenhaft, Journ. franklin Inst., 1940, **230**, p. 381; 1942,
- [3] F. EHRENHAFT and L. BANET, Science, 1942, 96, p. 228.
- [4] F. EHRENHAFT, Science, 1945, **101**, p. 670; Phys. Rev., 1945, **68**, p. 285; 1946, **69**, p. 52; 1946, **69**, p. 251; C. R., 1946, **222**, p. 1100 et 1345.
- [5] F. EHRENHAFT, Phys. Rev., 1945, 68, p. 102.

L'Exposition annuelle d'Appareils et d'Instruments de Physique organisée par la Société aura lieu dans les salons de la Sorbonne du vendredi 23 mai au mardi 27 mai.

Pour tout renseignement s'adresser à M. J. Hulot, 8, rue Daguerre, Paris (14°).

# PAIEMENT DE LA COTISATION

M. G. Yvon, Trésorier, 26, rue Berthollet, à Arcueil (Seine). reçoit les cotisations qui lui sont adressées, soit directement, soit par l'intermédiaire de M. J. Hulot, Agent général, 8, rue Daguerre, Paris (14°).

Le règlement peut être fait par chèque à l'ordre du Trésorier, par mandat ou virement postal au compte de chèques postaux : Société française de Physique n° 227-92, Paris.

# SECTION DU SUD-EST. (Groupe de Lyon.)

# RÉUNION DU JEUDI 13 FÉVRIER 1947.

Les communications suivantes ont été présentées :

- 1. Remarque sur les bandes de Swan de la molécule de carbone, par Mme Renée L. Herman.
- 2. Émission d'un nouveau spectre continu dans un mélange de xénon et d'azote, par M. Louis HERMAN.
- 3. Étude comparée du spectre de la molécule d'azote excité dans l'azote pur et dans le gaz ammoniac, par MM. Joseph Janin et Albert Crozet.

# Remarques sur les bandes de Swan de la molécule de carbone;

par Mme Renée Herman.

On sait que l'on n'observe pas, en général, les bandes de Swan de la molécule de carbone pour des valeurs de v' supérieures à 5. Johnson et Asundi [1] ont trouvé, dans l'oxyde de carbone sous une pression assez élevée, une série de bandes dites à « haute pression » qu'ils ont finalement attribuée à un système de la molécule C2, ayant même niveau inférieur que le système de Swan. Herzberg avait pensé qu'il s'agissait seulement de l'exaltation du niveau v' = 6 du système de Swan. Ayant repris à nouveau cette idée en la développant, il a conclu que cette exaltation était due à la recombinaison de deux atomes de carbone par un processus inverse de la prédissociation [2]. Ceci impliquerait que la prédissociation de la molécule de carbone aurait lieu entre les niveaux v'=5et 6, ce qui fixerait l'énergie de dissociation de cette molécule au voisinage de 3,5 eV. Les conclusions de Herzberg semblent très vraisemblables, d'autant plus que Johnson et Asundi avaient trouvé, pour les bandes « haute pression », une structure semblable à celle des bandes de Swan.

J'ai moi-même observé, en présence de traces d'oxyde de carbone et dans une atmosphère d'hélium, une exaltation remarquable des bandes de Swan à niveaux de vibration élevés. Cette exaltation ayant été obtenue en phosphorescence a été attribuée à la recombinaison des atomes de carbone [3].

TABLEAU I.

0'-0"	2.	1.	0.	1.	_ 2,
00	ø-,	b	5165,2	5635,4	6191,4
1		4737,4	5129,4	5585,7	6122,4
3,	4382,2	4715,5	5097,5	5540,5 5501,8	6059,3 $6004,3$
1	4365,0	4685,0	5049,9	- 5469,9	5958,2
5:	4364, 1	4878,6	5036,6	5447,2	5923,3
6	4369,8	4679,9	5032,1	5435,r	5900,2
8	4383,2	4690,2	5037,7	5434,8 5447,5	5891,8 5898,4

Si l'on calcule les longueurs d'onde des têtes de bandes du système de Swan par la formule donnée par Jevons, on constate, comme on peut le voir sur le Tableau I, que dans toutes les séquences, les bandes retournent pour v'=5 ou 6 ce qui explique l'arrêt apparent des séquences pour cette

valeur de v'. Si l'on veut observer les bandes correspondant à des valeurs plus élevées de v', il est nécessaire d'employer une grande dispersion. J'ai utilisé, à cet effet, un spectrographe nouvellement construit donnant une dispersion de 7 \( \text{ \text{x}}\) me environ pour 4700 \( \text{ \text{.}}\) Dans ces conditions j'ai pu effectivement observer quelques bandes de retour : 4680 et 4690 (cette dernière dégradée vers le rouge) dans la séquence v' - v'' = 1; 4370 et 4383 dans la séquence v' - v'' = 2. De plus, les bandes isotopiques sont relativement intenses sur mes clichés. Les plus facilement observables pour la molécule  $C_{12}C_{13}$  sont 4744 qui a une structure bien développée et 4722. Il est possible toutefois qu'à cet endroit, il y ait un maximum des raies de rotation de la bande 4737. J'observe également la bande 4753 de la molécule  $C_{13}C_{13}$ .

La structure de rotation obtenue sur mes clichés est tout à fait analogue à celle donnée par Johnson dans le cas d'une basse température [4]. On a un maximum très marqué au voisinage de la tête et un second maximum près du début de la branche R. Le développement important des bandes isotopiques est en accord avec le résultat de King et Birge quant à l'exaltation de ces bandes lorsque la température décroît [5].

TABLEAU II.

Comètes Dufay.	Laboratoire Herman.	Comètes Dufay.	Laboratoir Herman.
<b>*</b> 4736,5	*4736,4	-	4690,5
4731,4	4730, I	4688,8?	-
4724,6	4725,8	<b>*</b> 4684,5	<b>*</b> 4684,5
4721,5	4722,3	· 4	4682,7
*4714,6	*4714,7	<u> </u>	*4679,7
(4710,4)	4708,5	, m	4678,1
4707,12	-	4676,3	4675,7
4703,5	4703,6	(4670,3)	4668,7
*4697,1	*4697,0	4664,6	4662,3
(4693,5)	1_	4659,2	4655

Les têtes sont marquées d'un astérisque.

Les maxima secondaires observés dans les bandes de Swan semblent dus à l'accumulation des raies de rotation, on les retrouve en sommant les intensités données par Johnson pour un intervalle de 1 Å, ce qui correspond au cas d'une faible dispersion. L'étude de ces maxima présente un certain intérêt en raison de leur découverte, par J. Dufay, dans le spectre des comètes [6]. J'ai porté dans le Tableau II les maxima observés dans les spectres cométaires et ceux que j'ai mesurés sur les enregistrements de mes clichés au microphotomètre. On constate un parallélisme frappant entre les deux séries de mesures. La présence du maximum à 4663 (de même que celui situé à 4350 dans la séquence v' - v'' = 2), caractéristique des bandes « haute pression », semblerait indiquer la présence de bandes à v'élevé. Un tel développement des séquences s'accorde mal, a priori, avec une basse température de rotation et l'on peut se demander si, contrairement à ce que l'on admet généralement, la recombinaison ne peut pas jouer un rôle dans les atmosphères cométaires. Swings a d'ailleurs envisagé déjà la possibilité de la présence des bandes « haute pression » dans les spectres des comètes [7]. Il observe que la séquence v' - v" =- 1 s'arrête pratiquement à 5502, 5470 étant très faible; il existe en outre deux radiations assez intenses à 5445 et 5428. Admettant que 5428 est la bande « haute pression », il n'a aucune interprétation pour 5445 et rejette cette hypothèse. Or, 5445 peut être identifiée à 5447 [5, 6] du système de Swan. S'il y a recombinaison provoquant une exaltation de la bande [6, 7], il n'est pas impossible que les transitions voisines apparaissent aux

côtés de la bande exaltée comme cela se produit dans l'émission sélective du premier système positif de l'azote. Sur certains de nos clichés, où le système de triplets de CO est prépondérant, on voit en effet les bandes 5433, 5447 et 5470 alors que les bandes à v' inférieur sont à peine visibles. Il n'est pas exclu d'ailleurs qu'il y ait également superposition à une bande faible du système de triplets [6, 2]. Il est évidemment difficile de tirer des conclusions de résultats aussi fragmentaires et il serait intéressant de rechercher s'il se produit des faits analogues dans le rouge oû les bandes « haute pression » sont intenses.

- [1] R. C. Johnson et R. K. Asundi, *Proc. Royal Society*, 1929, AI **24**, p. 668.
- [2] G. Herzberg (Communication privée).
- [3] Mme R. HERMAN, Colloque d'Astronomie, octobre 1946.
- [4] R. C. Johnson, Phil. Trans. Royal Soc., 1927, A 226,
- [5] King et Birge, Astrophys. Journ., 1930, 72, p. 19.
- [6] J. DUFAY, Colloque d'Astronomie, octobre 1946 (communication privée).
- [7] P. Swings, Monthly Notices, 1943, 103, p. 86.

### Émission d'un nouveau spectre continu dans un mélange de xénon et d'azote;

par Louis Herman.

Dans un récent travail sur le spectre de l'azote excité dans une atmosphère de xénon, on a montré qu'il était possible de provoquer l'émission des bandes de Végard-Kaplan avec une répartition d'intensité qui se rapproche beaucoup de celle observée dans les aurores et le ciel nocturne. En dehors de ce spectre remarquable, on avait trouvé un nouveau spectre continu, différent du spectre habituel du xénon. Ce spectre commence, avec une grande intensité, à partir de la raie 4923, 2 Å ( $184 - 3p_9$ ) et s'étend vers les courtes longueurs d'onde en diminuant progressivement d'intensité (R. Herman et L. Herman, Journal de Physique, VIII, 7, 1946, p. 203).

L'objet de la présente remarque est d'exposer quelques résultats nouveaux relatifs à cette bande continue. Le même tube à décharge à électrodes et des conditions électriques semblables ont été utilisés. L'émission obtenue a été photographiée à l'aide d'un nouveau spectrographe à grande dispersion à trois prismes muni d'un objectif de 120 cm de distance focale et ayant une dispersion de 8 å: mm environ dans la région étudiée. Grâce à l'augmentation de la dispersion, on peut constater:

- 1º La décroissance très brusque de l'intensité de ce spectre continu au delà de la raie 4923,2, en accord avec le résultat précédent; toutefois, on constate qu'il dépasse nettement cette raie en s'effaçant rapidement. Le fond continu est pratiquement confondu avec l'émission ordinaire du xénon vers 4940 Å.
- 2º L'apparition de nouvelles fluctuations appartenant au même groupe que celles trouvées précédemment qui ont toutes été retrouvées. Toutes ces fluctuations présentent, en outre, une structure assez compliquée, difficile à mesurer en raison de l'intensité du fond continu.
- 3º L'existence d'une nouvelle série de fluctuations qui semble liée à la raie 4734,2 Å (Is<sub>4</sub>—2p<sub>3</sub>). Les centres de gravité de ces maxima sont situés vers 4735, 4725, 4717, 4709, 4701 et 4691 Å. Les trois premières bandes sont nettement dédoublées et l'on a peut-être affaire à un système de bandes provenant d'une molécule instable comme dans le cas du système vert de l'oxygène (M<sup>mo</sup> R. Herman, C. R. Acad. Sc., 222, 1946, p. 1094). Ici encore, on est fortement gêné par la présence du spectre continu très intense.

# Étude comparée du spectre de la molécule d'azote excité dans l'azote pur et dans le gaz ammoniac;

par MM. Joseph Janin et Albert Crozet.

On s'est proposé d'étudier dans le domaine des radiations ultraviolettes le spectre de la luminescence produite par le passage de l'effluve électrique à travers le gaz ammoniac.

L'installation, identique dans son principe, à celle qu'utilisa l'un d'entre nous pour obtenir le spectre d'émission de l'azote [1], comprend essentiellement un tube à décharge analogue à l'ozoniseur classique, une pompe Holweck et un appareil générateur d'ammoniac. Le tube est fermé de deux cylindres concentriques délimitant un espace annulaire rempli de gaz; une fenêtre de quartz constitue la face antérieure du tube et permet l'examen du spectre ultraviolet. La paroi interne du petit cylindre et la paroi externe du grand cylindre sont recouvertes d'un dépôt métallique; on établit entre elles une tension alternative de l'ordre de 12 000 V.

L'ammoniac est préparé par décomposition du chlorure d'ammonium sous l'action de la chaux vive, et purifié par passage sur de la chaux concassée et des bâtons de potasse.

Le gaz, soumis à l'action de l'effluve électrique sous une pression voisine de la pression atmosphérique, émet une faible luminescence blanchâtre. Le spectre ultraviolet est essentiellement constitué par un spectre continu dû probablement à la molécule d'hydrogène, par les bandes  $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$   $^1\Pi \rightarrow ^1\Delta$  de NH et par certains systèmes de bandes de l'azote. Ces derniers systèmes présentent généralement des intensités différentes de celles qu'on observe en les excitant dans l'azote pur.

1º Le deuxième système positif, bien que le plus intense de tous, semble relativement plus faible que dans le spectre émis par l'azote pur; dans les deux cas, son intensité varietrès peu avec la pression. En revanche, le quatrième système positif apparaît, dans le spectre de l'ammoniac, dès la pression atmosphérique, alors qu'en opérant dans l'azote, il n'est visible que pour des pressions de l'ordre du millimètre de mercure.

Les bandes de Végard-Kaplan, très intenses dans le spectre de l'azote à haute pression, sont ici totalement absentes quelle que soit la pression; il en est de même des systèmes de Van der Ziel et de Kaplan, qui sont au contraire bien développés, lorsqu'on fait passer la décharge dans l'azote às pression réduite.

2º On observe dans le rayonnement émis par l'ammoniac un assez grand nombre de systèmes de la molécule d'azote ayant pour niveau inférieur l'état a 'II. Ils ont été étudiés par Gaydon [2], M<sup>mo</sup> R. et L. Herman [3] et l'un de nous [1]. On a adopté ici, pour les désigner, les notations proposées par Worley et Gaydon [4].

Les deux bandes du système  $r'^1\Sigma \to a$  III présentent un caractère également diffus. Celles des systèmes  $s'^1\Sigma \to a$  III sont faibles, avec une arête fine, et légèrement dégradées du côté des grandes longueurs d'onde. Le système  $t'^1\Sigma \to a$  III possède, comme dans le spectre de l'azote pur, une répartition d'intensité anormale caractérisée par l'absence de la bande (o,2). Le système  $q^1\Pi \to a^1\Pi$  est assez intenses son aspect est exactement le même, qu'il soit excité dans l'azote ou dans l'ammoniac. On observe les systèmes  $p'^1\Sigma \to a^1\Pi$  et  $b^1\Pi \to a^1\Pi$  quand le gaz est à la pression atmosphérique, alors qu'ils ne sont visibles dans l'azote que sous faible pression; les bandes du premier sont intenses, celles du deuxième au contraire, beaucoup plus faibles et formées d'arêtes très fines.

L'intensité de ces différents systèmes augmente lorsqu'or abaisse la pression. Celle des trois premiers croît d'abord rapidement, puis demeure sensiblement constante, quand la pression atteint quelques centimètres de mercure; en revanche celle des trois derniers varie beaucoup plus lentement.

Les potentiels d'excitation de tous ces systèmes de bandes sont compris entre 12 et 14 V. Ainsi, la présence dans le spectre de l'ammoniac à la pression atmosphérique de bandes, qui, à la seule exception du système  $q' \Pi \rightarrow a \Pi$ , n'apparaissent pas dans les mêmes conditions dans le spectre de l'azote pur, montre que l'on obtient ici l'excitation de niveaux plus élevés de la molécule d'azote.

3º Cette conclusion est confirmée par l'observation sur les spectrogrammes des bandes négatives de la molécule ionisée N<sub>3</sub>, qui sont pratiquement invisibles dans le spectre de la décharge à travers l'azote sous forte pression et ne deviennent intenses que si l'on abaisse beaucoup la pression. Dans le gaz ammoniac au contraire, leur intensité est relativement forte dès la pression atmosphérique.

4º On a observé également quatre nouveaux systèmes que l'on a attribués à la molécule d'azote et qui possèdent tous pour niveau inférieur l'état a'II [5].

Le premier est formé de quatre bandes dont les longueurs d'onde ont pour valeurs  $\lambda=2661,7,\ 2785,3,\ 2918,5$  et 3062,5 Å. Elles sont dégradées vers le violet et assez

Le deuxième système comprend cinq bandes fines également dégradées vers les courtes longueurs d'onde et situées à  $\lambda=2516,0$ , 2626,2, 2744,3, 2871,3 et 3008,1 Å La répartition des intensités étant anormale, on a essayé de rattacher cette progression au premier système. Toutefois, il n'est pas possible de donner une conclusion définitive tant que la structure de rotation n'aura pas été analysée.

Deux bandes assez intenses, dégradées vers le rouge, de longueurs d'onde  $\lambda=2839.5$  et 2980.5 Å peuvent être regardées comme les bandes (0,0) et (0,1) d'un troisième

Enfin, le quatrième système est constitué par deux bandes d'intensité moyenne, dégradées vers les courtes longueurs d'onde,  $\lambda=2723,6$  et 2853,3 Å. Il semble qu'on puisse assimiler le niveau supérieur du système à celui des bandes o' de Worley [6]; cette identification doit cependant être considérée comme provisoire, puisque la structure fine n'a pu être

L'influence de la pression est sensiblement la même sur les quatre systèmes; ils s'affaiblissent rapidement quand on abaisse la pression et ne sont plus visibles vers i mm de mercure.

[1] J. Janin, Thèse de Dôctorat, Paris, 1946; Cahiers de Physique, 1943, 16, p. 73-74; C. R. Acad. Sc., 1945, 220, p. 218-220; 1946, 223, p. 321-322.
[2] A. G. GAYDON, Proc. Roy. Soc. (London), 1944, 182,

- p. 286-304.

  [3] R. HERMAN, Thèse de Doctorat, Paris, 1945. R. et L. HERMAN, Cahiers de Physique, 1943, 16, p. 69-71.
- [4] R. E. Worley et A. G. GAYDON, Nature, 1944, 153, p. 747.

[5] J. JANIN et A. CROZET, C. R. Acad. Sc., 1946, 223, p.1114-1116.

[6] R. E. Worley, Phys. Rev., 1943, 64, p. 207-224.

SECTION MÉDITERRANÉE.

### RÉUNION DU 14 DÉCEMBRE 1946.

La Section Méditerranée s'est réunie le 14 décembre 1946 à Montpellier sous la présidence de M. le Professeur Reboul correspondant de l'Institut.

Les communications suivantes ont été présentées :

1. - Étude à l'oscillographe cathodique de diverses causes de déformation de la courbe d'établissement du courant à travers l'électrode à gouttes de mercure ;

> par M. F. Bon, Professeur agrégé au Lycée.

L'auteur étudie comment la courbe se déforme si l'on opère en l'absence de l'oxygène de l'air dissous dans l'électrolyte Il examine l'action de substances capillairement activées et de métaux étrangers ajoutés à la solution ou au mercure. Il donne le principe d'applications diverses (analyse, diffu-

### 2. — Mesure de mobilités des ions dans un semi-conducteur liquide;

par M. J.-L. Eck, Professeur agrégé au Lycée.

Exposé d'une méthode permettant de déterminer la somme des mobilités des ions positifs et negatifs par l'étude des variations de l'intensité du courant en fonction du temps. Mesure séparée des deux mobilités grâce aux effets d'inversion du courant. Les résultats obtenus par les deux méthodes permettent d'attribuer la conductibilité de ces liquides semiconducteurs à l'existence de gros ions formés d'assemblages moléculaires qui évoluent avec le temps.

### RÉUNION DU 1ºº FÉVRIER 1947.

La Section Méditerranée s'est réunie le 10x février à Marseille sous la présidence de M. Pierre Sève.

Les communications suivantes ont été faites :

# 1. — Sur les ensembles de particules pénétrables; par R. Mérigoux.

On peut poursuivre l'étude des ensembles de particules sphériques à pénétrabilité limitée en cherchant à relier la pénétrabilité des particules à l'agitation thermique et à la pression extérieure. Soit  $r_0$  le diamètre de protection des particules, c'est-à-dire la distance de deux centres pour laquelle la force d'interaction f(r) est nulle; soit  $r_r$  le diamètre d'impénétrabilité moyenne, la pénétrabilité  $\delta$  étant définie par la relation  $r_0 = r_1(1 + \delta)$ .

Autour de chaque centre, et à une distance supérieure à r1 la probabilité de rencontrer un autre centre est  $\Re g(r)$ ,  $\Re$  étant la densité particulaire moyenne et g(r) une fonction de répartition définissant la « structure fine » de l'ensemble.

Par la relation

$$\mathcal{F}(r) = \int_{r}^{\infty} -f(r) g(r) dr,$$

on définit une fonction F(r) qui se réduit au potentiel d'interaction de deux particules si g(r) = 1, c'est-à-dire si, en première approximation, on néglige la structure fine de l'ensemble. On peut alors appeler équation d'état interne la relation

$$\Phi(r_1, T, p) = 0,$$

reliant  $r_1$  à la température absolue T et à la pression extérieure p. Cette relation peut se mettre sous la forme

$$\mathcal{F}(r_1) = \Psi(T, p)$$

et l'on voit ainsi qu'il serait possible de relier des accroissements dT et dp aux accroissements d $r_1$  correspondants si l'on connaissait les dérivées partielles qui figurent dans la relation

$$f(r_1) g(r_1) dr_1 = \frac{\partial \Psi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Psi}{\partial p} dp$$

que l'on obtient en différentiant l'équation d'état interne. Or, la pression interne p de l'ensemble a pour expression

$$oldsymbol{p} 
oldsymbol{p} 
oldsymbol{p}$$

Si l'on considère le premier membre  $p_i$  comme une fonction de T et de p, cette relation est équivalente à l'équation d'état interne (il en est ainsi chaque fois que l'on parvient à exprimer, au moyen de  $r_1$ , une grandeur attachée à l'ensemble et qui est fonction de T et de p).

En désignant par N le nombre d'Avogadro et par  $v_1$  le volume spécifique de l'ensemble on peut attacher à ce dernier

une masse moléculaire M telle que  $\mathfrak{R}=\frac{N}{Mv_1}$ 

En introduisant les coefficients de compressibilité  $\mathbf x$  et de dilatation k, en posant

$$8b_1 = \frac{4\pi r_1^3}{3} \frac{N}{M},$$

c'est-à-dire en désignant par  $b_1$  le covolume d'impénétrabilité moyenne et en identifiant l'expression de  $p_i$  à l'équation d'état interne, on a

$$\begin{split} \frac{\partial \Psi}{\partial T} &= -\frac{1}{2} \left( \frac{\rho_1}{b_1} \right) \frac{M \rho_1}{2 \, N} \left[ \frac{\partial p_i}{\partial T} + 2 \, p_i \, k \right], \\ \frac{\partial \Psi}{\partial p} &= -\frac{1}{2} \left( \frac{\rho_1}{b_1} \right) \frac{M \rho_1}{2 \, N} \left[ \frac{\partial p_i}{\partial p} + 2 \, p_i \, \chi \right]. \end{split}$$

Dans ces relations,  $p_i$  doit être considérée comme une fonction  $p(T, p) = T \frac{k}{\chi} - p$ . Les termes des seconds membres sont accessibles par l'expérience. La connaissance du produit  $f(r_1) g(r_1)$  ou, en première approximation, de  $f(r_1)$  permet de déterminer les verictions de de  $f(r_1)$  permet.

duit  $f(r_1) g(r_1)$  ou, en première approximation, de  $f(r_1)$  permet de déterminer les variations  $dr_1$  de  $r_1$  provoquées par les variations dT et dp; c'est-à-dire de relier la pénétrabilité des particules à la température et à la pression extérieure. Ces relations se simplifient si  $p_i = 0$ ; or, sous une forte pression extérieure la pénétrabilité joue un rôle prépondérant : elle intervient en particulier dans la formation des champs interfaciaux et dans la migration des particules,

Il est nécessaire de remarquer que l'on suppose ici invariable la masse moléculaire M attachée à l'ensemble alors que les associations moléculaires ont certainement une influence considérable. Pour introduire correctement les variations de M il faut considérer deux ensembles mélangés ayant chacun des masses moléculaires différentes.

# 2. — Sur la notion d'égalité de contraste photométrique ;

Par M11e D. Vieuchange et M. C. Jausseran.

L'œil distingue d'autant plus facilement l'une de l'autre deux plages photométriques que leurs brillances sont plus différentes, autrement dit qu'elles sont plus contrastées.

La sensation de contraste correspond ainsi, dans le domaine subjectif, à l'inégalité des brillances dans le domaine objectif, l'égalité de brillance entraînant d'ailleurs l'annulation de la sensation de contraste.

De nombreuses études ont été faites pour déterminer comment varie le seuil d'apparition de la sensation de contraste en fonction de la brillance des plages considérées.

La question que nous nous sommes posée est assez différente; elle est suggérée par une observation banale. Si l'on regarde à travers un coin photométrique en verre neutre, ayant une pente suffisante et placé à quelques décimètres de l'œil, une surface diffusante vivement éclairée, on est tenté de dire que la densité du coin croît, à partir de l'extrémité la plus claire, d'abord très lentement, plus rapidement ensuite, puis avec régularité, pour subir à nouveau des variations insensibles du côté de l'extrémité sombre, ce qui n'est d'ailleurs pas exact. Cette observation implique que si l'on examine deux plages contiguës inégalement éclairées, l'œil peut percevoir une même sensation de contraste, pour des valeurs différentes des éclairements des plages considérées (à condition évidemment que ces deux éclairements satisfassent à une certaine relation, par exemple, dans un domaine limité d'éclairements, à une proportionnalité).

Cela revient à dire que l'œil a la notion d'égalité de contraste, remarque d'ailleurs en accord avec ce que l'on sait du classement visuel des étoiles par grandeurs. Nous nous sommes proposé de déterminer avec quelle précision cette égalité de contraste pouvait être définie.

Le dispositif expérimental comporte trois plages photométriques rectangulaires contiguës A, B, C, placées côte à côte, A et C de part et d'autre de B. Les centres de A, B, C, sont en ligne droite et l'ensemble des trois plages constitue un rectangle. La brillance de chacune des plages est uniforme; elle peut être réglée d'une manière connue. On donne aux plages A et C des brillances différentes et l'on cherche à régler la brillance de B pour que celle-ci se distingue également bien de A et de C, c'est-à-dire présente avec chacune de ces plages un même contraste. De nombreuses expériences nous ont montré qu'un tel réglage est réalisable avec une précision du même ordre de grandeur que celle avec laquelle on sait apprécier l'égalité de brillance de deux plages contiguës, c'est-à-dire à 1 pour 100 près environ. La précision est analogue que l'on opère en lumière blanche ou en lumière colorée obtenue par interposition, soit d'un écran rouge, soit d'un écran vert, soit d'un écran bleu.

Les brillances utilisées, mesurées au photomètre universel de Fabry et Buisson préalablement étalonné, s'échelonnent entre 0,15 et 15 bougies : m² : ce sont les brillances d'un diffuseur parfait recevant un éclairement compris entre quelques dixièmes et une cinquantaine de lux,

Si l'on accepte l'hypothèse qu'une même sensation de contraste traduit toujours une même variation de la sensation lumineuse perçue par l'œil, on peut résumer le résultat précédent comme suit:

L'œil sait, non seulement apprécier l'égalité de deux sensations lumineuses, mais encore estimer avec une précision analogue la moyenne de deux telles sensations.

Par une variation systématique convenable de deux des brillances utilisées, on peut déterminer toute une suite de brillances telles que deux consécutives d'entre elles présentent un même contraste arbitraire pris comme unité. En portant alors sur un graphique des points dont les ordonnées croissent en progression arithmétiques, alors que les abscisses varient proportionnellement aux logarithmes des brillances précédentes, on obtient une courbe présentant une partie rectiligne d'assez grande longueur, correspondant par exemple à des éclairements s'étendant entre deux et une vingtaine de lux, quelle que soit la couleur utilisée. Dans nos expériences, le contraste choisi comme unité est celui présenté par deux plages dont les brillances sont dans le rapport 2 et correspondent à des points de la partie rectiligne précédente.

Ce résultat peut être considéré comme une vérification directe de la loi de Fechner. Il faut d'ailleurs remarquer, à propos de cette loi, que tout phénomène y présentant un

seuil et une saturation et variant dans l'intervalle d'une manière uniforme (toujours en croissant) en fonction de la variable x, se traduit, lorsqu'on porte en abscisse log x, par une courbe présentant un point d'inflexion pour une valeur positive de x. L'accroissement de y est donc proportionnel à log x dans un domaine généralement accessible à l'expérience. La loi de Fechner n'exprime donc guère autre chose que l'existence d'un seuil et d'une saturation pour la sensation lumineuse.

Lorsqu'on change la couleur de la lumière utilisée, on peut conserver la même unité arbitraire pour le contraste. Il suffit, au cours d'une au moins des expériences d'égalisation de contraste, de conserver à deux des plages la même brillance, quelle que soit la couleur utilisée, ce que l'on peut réaliser par photométrie hétérochrome. Les courbes relatives à diverses couleurs peuvent alors être tracées sur un même graphique, ce qui permet de constater que les pentes des parties rectilignes de ces courbes sont différentes.

Si l'on continue à admettre que le contraste arbitraire choisi pour unité correspond à une variation constante de la sensation lumineuse, la différence des pentes de deux courbes traduit la variation avec la brillance du facteur de visibilité relatif des deux couleurs correspondantes.

Les résultats obtenus montrent alors que pour une diminution des brillances dans le rapport 10 la visibilité relative du rouge par rapport au vert croît par exemple dans le rapport 2, alors que la variation de visibilité du bleu par rapport au vert est bien plus faible, ce qui est en accord avec ce que l'on sait du phénomène de Purkije.

# 3. — Extension des hulles à la surface de lames minces d'argent;

par Pierre Cotton, Assistant agrégé de Physique. (Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences de Marseille.)

Cette communication se rapporte à l'extension des huiles à la surface des lames minces d'argent obtenues par projection cathodique sur des supports non métalliques. Elle comporte deux parties :

- 1º Rencontre d'une goutte d'huile neutre en extension et de l'auréole d'émission de l'acide oléique. — Sur les lames minces d'argent, en atmosphère sèche, l'huile neutre s'étale en masse alors que l'acide oléique ne s'étale pas en masse, mais s'entoure d'une auréole d'émission visible aux figures de souffle [1]. Si l'on dépose sur une même lame une goutte d'acide oléique et une goutte d'huile neutre, l'auréole d'émission de l'acide oléique constitue une barrière pour l'extension de l'huile neutre qui encercle la goutte d'acide oléique à quelques millimètres de distance, sans toutefois arriver au contact de la masse d'acide oléique [2]. Ge phénomène se produit aussi bien sur les lames de verre ou de quartz que sur les lames fortement argentées (épaisseurs supérieures à 10 m u environ). Lorsque la lame d'argent est peu épaisse ou les deux gouttes initiales assez rapprochées la pression de l'huile neutre peut entraîner un recouvrement partiel de l'acide oléique.
- 2º Étalement de l'acide oléique sur des lames très minces d'argent, épaisseur critique. En atmosphère sèche l'acide oléique ne s'étale pas en masse sur les lames de verre ou de quartz nues ou recouvertes d'une couche épaisse d'argent. Lorsque l'épaisseur de la couche d'argent est suffisamment faible, l'étalement en masse est possible. C'est ce que montrent les clichés (a, b, c) présentés au cours de la séance.
  - a. Lame d'argent présentant un gradient d'épaisseur très

marqué (le gradient d'épaisseur est obtenu à l'aide d'un cache cylindrique déposé sur la lame pendant la projection); une goutte d'acide oléique déposée à cheval sur la trace du cache donne naissance, au bout de deux jours environ, à deux fllets liquides qui s'étirent dans une zone bien déterminée, correspondant à une épaisseur d'argent fixe et très faible. La surface environnante (épaisseurs d'argent plus faibles et plus fortes) est recouverte d'une couche d'émission dont le contour suit les filets liquides à une distance assez grande.

- b. Lame à faible gradient d'épaisseur; le même phénomène se produit, permettant de déterminer l'épaisseur critique s correspondant à l'étalement en masse de l'acide oléique, et de fixer sa valeur à ι m μ environ (deux gouttes témoins sur les zones à épaisseurs plus faibles et plus fortes ne s'étalent pas).
- c. Plaque présentant l'épaisseur critique sur une grande surface; l'extension de l'acide oléique se produit alors dans toutes les directions, avec le même aspect que l'extension de l'huile neutre.

Dans la bande (ou la zone) correspondant à l'épaisseur critique, l'huile neutre arrive au contact de l'acide oléique, sans variations appréciables de vitesse d'étalement. Pour les épaisseurs voisines de l'épaisseur critique, l'auréole d'émission de l'acide oléique résiste beaucoup moins facilement à la pression de l'huile neutre, il peut y avoir contact par recouvrement entre huile polaire et non polaire.

L'origine de ce phénomène curieux doit être cherchée, semble-t-il, dans la structure des lames très minces d'argent : les premiers atomes d'argent déposés à la surface du support se rassemblent en petits tas dont la grosseur et le nombre croît avec la masse déposée. Au-dessus d'une épaisseur assez grande (7m µ environ) la lame prend une structure continue.

. Sur une lame continue (support nu ou fortement argenté) l'auréole d'émission de l'acide oléique est constituée par des molécules d'acide oléique, piquées par leur radical acide sur la surface du support et formant « tapis brosse ». C'est ce « tapis brosse » qui constitue l'obstacle à l'extension de l'huile neutre.

Si la lame a une structure discontinue (structure en petits tas montrée par le microscope électronique) l'acide oléique se fixera de préférence sur les petits tas, formant ainsi des hérissons. Pour un espacement convenable des « hérissons », l'ensemble ainsi formé ne s'oppose plus à l'extension de l'acide oléique, mais au contraire le favorisera par les forces de Van der Waals. Ces hérissons seront recouverts avec facilité sur l'huile neutre. La distance optima des petits tas et leur grosseur doit dépendre de la longueur de la châne de l'acide gras. Les expériences en cours actuellement ont pour but de vérifier cette hypothèse.

- [1] R. Mérigoux, Thèse, Paris, 1938 et Revue d'Optique, 1937, 16, p. 281-296. R. Morlock, Thèse, Marseille, 1946.
- [2] Un fait analogue, sur métaux massifs, est signalé dans un article américain: Burkley et Snyder, J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, p. 194-208.

#### RÉUNION DU 14 MARS 1947.

La réunion a eu lieu à Montpellier sous la présidence de M. Charles BOUHET.

Les communications suivantes ont été présentées :

# 1. — La relation de probabilité et les principes de la mécanique;

par M. Georges Reboul, Professeur à la Faculté des Sciences.

Tout système physique, chimique ou biologique en évolution est soumis au principe général suivant : « Un changement fini de l'état d'un système peut être considéré comme la somme intégrale de changements élémentaires uniquement régis par des lois de hasard. »

Ce principe se traduit analytiquement par une relation entre les probabilités physiques des divers facteurs intervenant dans le système. Dans le cas particulier d'un système se ramenant à une phase unique formée par un seul constituant et comprenant N individus soumis à p facteurs d'actifs  $U_1$ ,  $U_2$ , ...,  $U_v$ , cette relation se réduit à

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = \sum_{i}^{p} \beta_{i} \frac{\mathrm{d}U_{i}}{U_{i}},$$

β étant les coefficients de direction du hasard ou de correction des probabilités,

En mécanique le constituant est formé de points matériels (au nombre de N, par exemple) soumis à divers facteurs. Si l'on ne fait intervenir comme facteur que l'énergie d'actif W, ja relation de probabilité se réduit à

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} - \frac{\mathrm{d}W}{W}.$$

Si le système est isolé (dN = 0), l'on doit avoir dW = 0, l'énergie mécanique doit rester constante, c'est le principe de conservation du travail mécanique.

L'énergie mécanique W se présente sous deux formes : la potentielle V et la cinétique U, la variation de l'énergie potentielle dV doit être égale à la variation de l'énergie dU changée de signe,

Après avoir formé les fonctions U et V, si l'on écrit la relation L=U-V (fonction de Lagrange), la variation  $\mathrm{d} L=\mathrm{d} U-\mathrm{d} V$  peut être considérée comme l'action exercée par le système sur l'extérieur. Quand le système est isolé, cette action  $\mathrm{d} L$  est nulle, c'est le principe de moindre cettion

Quand le système évolue de manière que l'énergie potentielle reste constante, l'action se réduit à  $\mathrm{d}U$  et l'on a le principe de Maupertuis qui résulte de  $\mathrm{d}U=\mathrm{o}$ .

Quand le système est en équilibre ou que sa vitesse n'est pas altérée, l'action se réduit à  ${\rm d} V$  et l'on a le principe des travaux virtuels.

Les principes de la mécanique peuvent donc êtré considérés comme de simples conséquences des lois du hasard.

### 2. — Étude par l'effet Raman d'un monocristal de sulfate de magnésium heptahydraté (epsomite);

par M. Robert Lafont, Assistant à la Faculté des Sciences.

Les monocristaux de SO<sub>4</sub>M 7H<sub>2</sub>O (orthorhombique) étudiés, ont été obtenus par refroidissement lent, au-dessous de 30°, de solutions saturées.

J'ai utilisé le montage transversal classique, adapté de façon à permettre la mesure correcte du facteur de dépolarisation  $\frac{i}{I}$  (rapport des intensités des vibrations diffusées : i horizontale et I verticale).

Le faisceau incident se propageant suivant OX, le faisceau diffusé se propage suivant OY; O étant le centre du cristal,

on a XOY = 90°; OZ est alors normal au plan XOY el vertical.

Une lentille projette l'image du centre du cristal sur un système de plages à ligne de séparation horizontale, constitué par deux lames cristallines demi-onde pour  $\lambda=0.460~\mu$ , identiques, mais orientées différement. L'une de ces lames a ses sections principales verticale et horizontale, l'autre les à  $45^{\circ}$  de la verticale, ce qui permute i et I dans la seconde plage.

Une deuxième lentille projette l'image des plages sur la fente verticale du collimateur du spectrographe à travers un analyseur à champ normal. L'analyseur est réglé pour éteindre l'une des vibrations, i par exemple, dans une plage. De ce fait, c'est I qui est éteint dans l'autre plage. Les vibrations i et I sont ainsi séparées et parallèles l'une à l'autre. Elles sont donc traitées de la même manière par les prismes du spectrographe et donnent deux spectres juxtaposés. Un tel montage donne des spectres deux fois plus intenses que ceux donnés par le montage classique avec wollaston.

J'ai étudié les spectres Raman dans les six cas d'orientation possibles [1] des faisceaux incident OX et diffusé OY par rapport au trièdre Oxyz auquel on rapporte la maille cristalline :  $ox = n_g$ ,  $oy = n_p$ ,  $oz = n_m$ . Le cristal étudic appartient à l'hémiédrie holoaxe du système orthorhombique ( $D_2 - 222$ ), ne comportant que trois axes binaires trirectangulaires. Son groupe infini  $D_2^* - P_{21}^2 + n$  e comporte que trois directions trirectangulaires d'axes hélicoïdaux.

On sait que l'ion libre  $SO_3^{--}$ , dont la symétrie est  $T_a$  (antihémiédrie cubique), a quatre fréquences :  $980 \, \mathrm{cm}^{-1}$  simple; 458 doublement dégénérée; 615 et 1105 triplement dégénérées.

Les résultats expérimentaux, relatifs aux vibrations internes de l'ion  ${\rm SO_4}$  dans le cristal sont

Cinq fréquences totalement symétriques : 612, 668, 985 1061 et 1096 cm<sup>-1</sup>.

Les autres fréquences sont antisymétriques par rapport à deux des axes binaires du cristal, ce sont : 445 (double ?) 460, 618, 636 (1070 et 1080 ?), 1118, 1133 (?), 1149, 1161 cm<sup>-1</sup>

Les fréquences sont multipliées dans le cristal, preuve de l'abaissement de la symétrie de cet ion, dont la «symétrie propre » (c'est-à-dire la symétrie du champ de forces dans lequel l'ion se trouve placé dans le cristal, symétrie donnée par les rayons X), est C<sub>1</sub> (asymétrique).

[1] J. P. MATHIEU, Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux, Hermann, 1945, p. 396.

SECTION SUD-OUEST. (Bordeaux.)

#### SÉANCE DU JEUDI 6 FÉVRIER 1947.

Les deux communications suivantes ont été présentées

- 1. A propos de la comparaison des fréquences caractéris tiques de réfractivité, de dichroisme circulaire et d'absorption (projections), par M. R. SERVANT.
- 2. Sur les anneaux de Liesegang (projections et présentation de préparations), par M. R. GAY.
- 3. Développement de l'aberration sphérique en fonction des puissances de l'ouverture et étude analytique des caustique du 7º ordre, par M. J. Rosch.

A propos de la comparaison des fréquences caractéristiques de réfractivité, de dichroïsme circulaire et d'absorption;

par M. Roger Servant.

Dans son récent livre [1], M. J.-P. Mathieu consacre plusieurs pages à cette importante question. Il rappelle que les formules de dispersion rotatoire et de réfractivité font souvent intervenir des bandes d'absorption réduites distinctes et décalées par rapport aux maxima d'absorption expérimentaux et il indique, en particulier, l'interprétation qu'en a donnée Condon dans la théorie quantique [2].

Mais, les bandes d'absorption réduites étant introduites par des formules plus ou moins simplifiées, leur signification physique reste contestable. Je voudrais montrer cependant

quel est leur intérêt.

D'abord, on ne doit employer les formules à un ou deux termes que dans le cas où elles sont suffisamment approchées (au centième au moins) pour le domaine spectral considéré. Dans ces conditions, et malgré l'arbitraire qui subsiste toujours dans la détermination des constantes, les longueurs d'onde actives  $\lambda_0$  sont déterminées avec une approximation suffisante.

On dispose, d'ailleurs, très souvent [3] d'un procédé de recoupement, les longueurs d'onde  $\lambda_0$  coïncidant avec les longueurs d'onde de maximum de dichroïsme (comme par

exemple pour les solutions de camphre).

D'autre part, il ne faut pas oublier la signification exacte des  $\lambda_0$ . Ils sont en quelque sorte (d'après les calculs mêmes de Condon), les « centres de gravité » optiques de l'ensemble des différentes bandes, affectées de leurs coefficients d'activité respectifs. Si les bandes sont jointives et constituent une bande large d'absorption, le λo correspondant est situé dans la bande, mais en général distinct de la longueur d'onde  $\lambda_m$ du maxima d'absorption (cas du camphre). Si, au contraire, on a affaire à un groupe de bandes distinctes, la bande fictive  $\lambda_0$ , tout en étant à l'intérieur du groupe, peut se placer entre les bandes, mais elle n'en a pas moins une signification précise, puisqu'elle synthétise de loin leur action globale. La sommation envisagée par Condon dans ses calculs est réalisée physiquement par les propriétés optiques ellesmèmes et les formules à peu de termes, loin de constituer une schématisation, s'imposent loin des régions d'absorption. L'intérêt de l'étude des décalages entre  $\lambda_0$  et  $\lambda_m$  est qu'elle permet de préciser la répartition des différents coefficients rotationnels entre bandes composantes.

L'interprétation particulière proposée par Kuhn et Lehmann [4] dans le cas du camphre, entre dans l'explication générale : elle correspond au cas de deux bandes composantes

seulement, dont une complètement inactive.

C'est encore la considération des bandes réduites actives qui pemet, comme je l'ai montré [5], d'expliquer les différences de dispersions rotatoires naturelle et magnétique d'une même substance.

Ainsi, la considération des bandes d'absorption réduite est un guide précieux pour la discussion de toutes les propriétés optiques, pouvoir rotatoire magnétique compris.

- [1] J. P. Mathieu, Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel, Paris, 1946, p. 99.
- [2] E. U. CONDON, Theories of Optical Rotatory Power (Reviews of Modern Physics, 1937, 9, p. 440.
- [3] R. SERVANT, Journal de Physique, 1942, 3, p. 91.
- [4] W. Kuhn et H. L. Lehmann, Zeits. f. Phys. Chemie B, 1932, 18, p. 32.
- [5] R. Servant, C. R. Acad. Sc., 1945, 220, p. 279; J. de Physique, 1945, 6, p. 327.

#### SÉANCE DU JEUDI 20 FÉVRIER 1947.

Les communications suivantes ont été présentées :

- 1. Utilisation du calcul des probabilités pour l'interprétation des expériences. Corrélation. Test de Pearson, par M. Ch. Pisot.
- 2. Sur le fonctionnement du fluxmètre à pivots, par M. J. CAYREL.

#### Sur le fonctionnement du fluxmètre à pivots; par J. CAYREL.

L'auteur expose les observations qu'il a eu l'occasion de faire sur des fluxmètres à pivots, et qui montrent les erreurs importantes que l'on peut commettre, soit lorsque la résistance (mise en série avec le fluxmètre) n'est pas négligeable, soit lorsque la durée de la variation de flux est beaucoup plus grande que la constante de temps de l'appareil.

MM. Darmois et Ribaud [1] ont déjà attiré l'attention sur l'importance du terme de frottement solide dans le fonctionnement du fluxmètre, mais l'auteur voudrait insister sur les points suivantes :

1º Dans le cas d'une mesure de flux, l'équation du mouvement [2]

 $K\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}t}=\varphi_0i-\eta\omega-\varepsilon$ 

doit être intégrée entre l'époque  $t_0$  où le cadre commence à se mouvoir et l'époque t où il s'arrête, et non entre l'époque zéro (début de la variation de flux) et l'époque t, ce qui reviendrait à admettre que le terme de frottement solide fait tourner le cadre en sens inverse du mouvement durant le temps  $t_0$ , alors qu'en réalité le cadre reste immobile.

L'hypothèse que  $t_0$  est négligeable, entièrement justifiée [3] dans le cas où l'on applique au fluxmètre une f. é. m. constante — qu'il serait évidemment absurde de supposer inférieure à la tension seuil — ne l'est plus a priori dans le cas d'une variation de flux, car si le flux varie d'abord lentement la f. é. m. extérieure, pourra être inférieure à la tension seuil pendant un temps  $t_0$  appréciable.

Dans ce cas, il devient impossible de prévoir la relation existant entre la déviation du fluxmètre et la variation de flux à mesurer, sans connaître la loi de variation de la f. é.m. induite en fonction du temps.

2º Une remarque analogue s'applique au cas où la f.é.m. extérieure s'annule asymptotiquement. En ce cas l'époque où le cadre s'arrête est antérieure à la fin de la variation du flux.

Notons cependant que ces restrictions au domaine de validité des formules de Darmois et Ribaud ne joueront que dans des cas exceptionnels.

Voici, à titre d'indication, l'influence de la durée T de la variation de flux pour un fluxmètre de constante 10<sup>4</sup>  $\frac{\max}{\text{div}}$ , la résistance totale du circuit étant  $R=25~\Omega$ , et la variation de flux à mesurer  $\Delta\Phi=5.10^5~\max$ . La constante de temps b du fluxmètre était de 0,18 et le moment du couple de frottement des pivots de 0,78  $\frac{\text{crg}}{\text{radian}}$ , ce qui correspond à un appareil de qualité moyenne.

$$T \text{ (en sec)} \dots \text{ o, 18} \text{ o, 5} \text{ . } \text{ i} \text{ 68}$$
  
 $\Delta n : n \text{ (\%)} \dots \text{ 2, 6} \text{ 3,46} \text{ 4,54} \text{ 100}$ 

 $\Delta n$  désigne la diminution de la déviation n du fluxmètre résultant du frottement des pivots. Comme  $\Delta n$  est sensi-

blement indépendant de n,  $\frac{\Delta n}{n}$  croît quand n diminue. On voit que les mesures dépendent de la durée de la variation de flux même si cette durée ne dépasse pas la seconde.

L'adjonction d'une résistance additionnelle modifie comme suit la déviation n du fluxmètre. Ici, la variation de flux est  $\Delta \Phi = 7.3 \cdot 10^5$  max.

$$R \text{ (en } \Omega)$$
..... o 50 100 200 500  $n \text{ (divisions)}$ .. 73 66 59 44 20

La résistance propre du fluxmètre était de 12,6 Ω à 15°.

D'autre part, l'auteur signale un moyen extrêmement rapide de contrôler la qualité d'un fluxmètre à pivots en déchargeant dans ce fluxmètre non shunté un condensateur de charge q. Il établit que la déviation angulaire  $\theta$  du fluxmètre peut, sous certaines réserves, être calculée à l'aide de la relation

$$\theta = \frac{\Phi_1}{F_1} \left[ q - i_0 b \log_e \left( 1 + \frac{q}{i_0 b} \right) \right], \tag{1}$$

 $F_1$ , coefficient du couple amortisseur dù à l'air  $F_1$   $\frac{\mathrm{d} \theta}{\mathrm{d} t}$ ;

b, constante de temps du fluxmètre  $\left(b = \frac{K}{F_1}\right)$ ;  $i_0$ , courant seuil.

La vérification expérimentale de la relation (1) est satisfaisante. Pour  $\frac{g}{i_0 h}$  petit, on trouve

$$0 = \frac{1}{2} \frac{\Phi_1 g^2}{K i_0} \cdot \tag{2}$$

Les déviations sont proportionnelles au carré de la charge, car l'action du couple amortisseur dû à l'air est alors négligeable devant celle du frottement des pivots.

La qualité de l'appareil peut être caractérisé par le facteur

$$f = \frac{1}{100} \left( \frac{q_{200}}{q_{20}} \right)^2$$

 $q_{20}$  et  $q_{200}$  désignant respectivement les quantités d'électricité nécessaires pour faire dévier le fluxmètre de 20 et de 200 divisions.

Le nombre f varie de 1 à 0,1 selon que le terme de frottement solide est négligeable devant le terme de frottement gazeux ou vice versa.

- [1] G. Darmois et G. Ribaud, Étude théorique et expérimentale du fluxmètre (Annales de Physique, 1924, 1, p. 173).
- [2] Ibid., p. 199 et 200.
- [3] Ibid., p. 190.

#### SÉANCE DU JEUDI 20 MARS 1947.

Les communications suivantes ont été présentées :

- 1. Théorie de l'ondulation des images télescopiques, par M. J. RÖSCH.
- 2. Méthode optique de sondage de l'atmosphère à partir du sol. Applications météorologiques (Projections), par MM. G. BRUCH et J. CLASTRE.

#### SÉANCE DU 14 JANVIER 1947.

Présidence de M. Wolfers.

Les deux communications suivantes ont été présentées :

## 1. — Sur un cas de précipitation naturelle de carbonate de calcium;

par M. L. Royer. (Laboratoire de Minéralogie.)

L'auteur décrit le phénomène observé en août 1943 toute la masse d'eau de la Mer Morte à l'ordinaire parfaitement limpide à cette période de l'année, présente une teint blanchâtre et un aspect laiteux inusité. Dans le couran d'une nuit, une masse d'environ 1 million de tonnes d carbonate de calcium s'est trouvée mélangée à la masse d'eau de la Mer Morte.

On discute les différentes hypothèses susceptibles d'explique l'origine de ce carbonate de calcium. L'auteur estime que c phénomène n'a rien de mystérieux et s'explique aisémen et complètement par les propriétés physicochimiques d l'eau de mer telles qu'elles ont été déterminées par le recherches océanographiques récentes.

Toute une série de particularités étayent l'idée que c carbonate de calcium provient d'une précipitation dans le eaux superficielles de la Mer Morte qui ont tendance à donne surtout pendant la saison chaude, des solutions fortemen sursaturées en carbonate de calcium.

Les conséquences géochimiques et géologiques de ce phénemène sont étudiées.

#### 2. — Viscosité de l'eau au voisinage de 40° C;

par M. PESTEIL. (Laboratoire de Physique générale.)

La viscosité dynamique de l'eau,  $\frac{\eta}{\rho}$ , rapport de la viscosi à la masse spécifique, a été étudiée au moyen d'un viscos mètre d'Ostwald, placé dans un thermostat. La temprature décroissait très lentement (moins de 1°: h), ce que

a permis de nombreuses lectures. On a admis la loi d'Andrad  $\eta = \eta_0 e^{\frac{C}{T}}$  et porté en abscisses l'inverse des temp ratures T, et en ordonnées le logarithme des temps d'éco lement, proportionnels à  $\frac{\eta}{\rho}$ . La courbe présente une premié discontinuité au voisinage de 32°C, caractérisée par brusque changement de pente de la droite. L'anomalie signa par de nombreux auteurs au voisinage de 40°C semble décomposer en deux, vers 39°,5 C et 43°,5 C. La courbe

présente en effet deux paliers parallèles à l'axe des

Log  $\frac{\eta}{\rho}=f\left(\frac{1}{T}\right)$  est donc représenté par quatre segments droites séparés par deux paliers au voisinage de 40° C par un point anguleux vers 32° C. Il s'agit probablement transformations d'ordres différents : on peut montrer, qual tivement, que l'anomalie de 40° C est de 3° ordre. En ef l'équation aux dimensions de  $\frac{\eta}{\rho}$  est la même que celle de

travail par unité de masse multiplié par un temps. La courbe en cloche de Schottky  $\frac{\mathrm{d} w}{\mathrm{d} T} = \Psi \left( T \right)$  pour une anomalie du  $3^{\circ}$  ordre donne un apport (ou un retrait) d'énergie qui produit un palier sur la courbe w(T),  $-\frac{\eta}{\rho} = \Phi \left( T \right)$  présente bien ces anomalies (paliers parallèles à T), ce qui correspond à un retrait d'énergie vibratoire quand T augmente, et probablement à une dépolymérisation de l'eau.

#### SÉANCE DU 28 JANVIER 1947.

Présidence de M. Wolfers.

Conférence de M. Guillemonat : La Chimie du liège et ses récentes applications.

#### SÉANCE DU 11 FÉVRIER 1947.

Présidence de M. Wolfers.

Les deux communications suivantes ont été présentées

# 1. — Réflexion, Effets Compton et Doppler et structure des surfaces;

par M. Wolfers.
(Laboratoire de Physique générale.)

- 1. L'existence même des phénomènes d'interférence optique après réflexion sur un miroir, l'existence même de la réflexion et de la réfraction régulière exigent que ces phénomènes se produisent sans entraîner aucun changement de fréquence. Une variation absurde de seulement 10<sup>-10</sup> A, correspondrait encore à une dizaine de battements par seconde, en lumière visible.
- Or, il semblerait que l'effet Doppler dû à l'agitation thermique de la surface des corps, doive nécessairement modifier la fréquence et, par suite, détruire les possibilités d'interférences des rayons réfléchis. Il en serait de même pour l'effet Compton, qui cesse ici d'être négligeable, même si les électrons sont rigidement liés à des particules lourdes, atomes ou groupes d'atomes.
- 2. Sil'on écritla condition pour que la variation de fréquence soit nulle par effet Doppler, on trouve qu'il en résulte nécessairement : 1° les lois de Descartes; mais aussi 2° en même temps, que la vitesse des « résonateurs » qui concourent au pouvoir réflecteur est comprise dans le plan réfléchissant (ou réfringeant). Le calcul ne fait intervenir que les fòrmules relativistes\_« classiques ».
- 3. Calcul analogue pour l'effet Compton, sans hypothèse ni approximation, si ce n'est l'emploi du langage des photons. Même résultat: Deux des conditions suivantes entraînent la troisième: lois de Descartes satisfaites, fréquence invariable, mouvement tangentiel. On retrouve naturellement aussi toutes les particularités de la pression de radiation dans le cas le plus général.
- 4. Des formules sont données, pour le calcul de la variation de fréquence de la lumière éventuellement diffusée par la surface en dehors des directions de réflexion ou réfraction régulières.

- 5. Relations entre effets Doppler et Compton. Constatation des difficultés théoriques et des nouveaux problèmes posés.
- 6. Ces considérations suggèrent des recherches expérimentales nécessaires : Variations du pouvoir réflecteur R avec la température ou avec conditions de diffusion d'un des milieux dans l'autre; R doit diminuer avec le nombre des « résonateurs » à mouvement purement tangentiel, Recherche d'une « diffusion moléculaire superficielle » avec variation de fréquence (raies élargies en dehors de la réflexion régulière) et autres. Malheureusement les conditions de travail à Alger sont devenues telles, qu'il n'est guère permis d'espérer y réaliser un nouveau programme de quelque importance.

## 2. — Sur la nature des particules de pulvérisation cathodique:

par M. Georges Couchet. (Laboratoire de Physique générale.)

Lorsqu'une cathode métallique, placée dans une enceinte où règne une pression résiduelle de l'ordre de 1/100° de millimètre de Hg, est frappée par un faisceau d'ions positifs, elle émet des électrons et des particules métalliques. Alors que le mécanisme de l'émission des électrons est assez bien connu, on n'a pas encore trouvé de théories entièrement satisfaisantes pour expliquer le phénomène de pulvérisation cathodique. Cela résulte du fait qu'on ignore encore la nature exacte des particules métalliques émises au cours de la pulvérisation.

L'auteur fait une étude critique rapide des travaux destinés à élucider cette question, en particulier de ceux de Baüm et de Von Hipel. Baüm, qui utilise la méthode classique de déviation dans un champ magnétique uniforme transversal, conclut que le processus de la pulvérisation est purement atomique; mais l'interprétation correcte de ses expériences repose sur le phénomène de l'engagement des atomes dans les faisceaux d'électrons qui a été découvert et étudié ultérieurement par MM. Henriot et Goche. Pour déterminer correctement la charge spécifique des particules de pulvérisation cathodique, en utilisant la méthode de déviation magnétique d'un champ uniforme transversal, il faut :

- 1º Déterminer expérimentalement la vitesse des particules;
- 2º Se placer dans des conditions telles que le phénomène d'engagement ne puisse se produire, car dans le cas contraire les particules se déposent aux points d'impact des électrons.

L'auteur expose alors les résultats obtenus par une méthode qui tient compte de la nécessité de s'affranchir du phénomène d'engagement. La cathode est constituée par un fil fin rectiligne. On recueille les particules pulvérisées sur une lame de verre située à 3 cm de la cathode et on étudie l'épaisseur du dépôt au microphotomètre Chalonge et Lambert. En l'absence de champ magnétique la courbe obtenue est symétrique et présente un maximum aux points de la lame les plus rapprochés de la cathode. L'appareil est ensuite placé dans un champ magnétique uniforme perpendiculaire au fil et parallèle à la lame qui reçoit le dépôt; l'étude microphotométrique montre que la répartition des épaisseurs a été modifiée et que le maximum s'est déplacé. L'existence et le sens du déplacement montrent que les particules sont chargées négativement. Conditions expérimentales : champ magnétique uniforme : 4400 gauss (pièces polaires cylindriques de 20 cm de diamètre, distantes de 11 cm); tension entre anode et cathode : 4000 V. Dans ces conditions les électrons émis par la cathode décrivent des cercles de moins de 1 mm de rayon, de sorte que les particules qui arrivent à la lame ne sont certainement pas engagées dans le faisceau électronique. En supposant, ce qui est plausible, que la valeur moyenne de la vitesse des particules est inférieure à la vitesse d'agitation thermique pour la température de fusion de la cathode, on peut déduire des expériences précédentes une limite supérieure de la charge spécifique. Les résultats obtenus ne peuvent s'expliquer qu'en supposant que les particules étudiées ne sont pas des atomes isolés, mais des agglomérats d'un grand nombre d'atomes portant au total une charge élémentaire négative.

#### SÉANCES DES 4 ET 11 MARS 1947.

Présidence de M. Wolfers.

|Au cours de deux séances, les 4 et 11 mars 1947, M. FRIXON a exposé l'état actuel de la turbine à gaz et signalé l'intérêt de l'utilisation de ce nouveau moteur en Algérie:

Après un bref historique des recherches effectuées dans ce domaine depuis le début du siècle et un rappel des notions essentielles de thermodynamique, il est procédé à l'étude des divers cycles qui peuvent être réalisés dans les turbines à gaz ainsi que des rendements et puissances spécifiques auxquels ils conduisent. Le champ d'application des turbines à circuit ouvert et à circuit fermé est ensuite défini.

Des exemples d'installations de turbines à poste fixe, dans la marine, pour la traction sur voie ferrée et dans l'aviation, sont donnés ainsi que les résultats d'exploitation auxquels ils conduisent. Compte tenu de ses propriétés particulières, ainsi que de la marge très importante qui reste à la disposition de la turbine à gaz pour améliorer ses qualités et son rendement en fonction des progrès métallurgiques, alors que les autres types de moteurs plafonnent ou sont moins aptes à tirer parti de ces progrès, on peut considérer que la turbine à gaz est le moteur de l'avenir. Elle est tout particulièrement désignée à l'attention des techniciens de l'Algérie, par suite de sa consommation d'eau faible ou nulle et de son bon rendement.

En particulier, le conférencier signale que la turbine à gaz est susceptible d'apporter une solution élégante et économique au problème de l'utilisation maximum des faibles ressources en charbon que l'Algérie possède dans le bassin de Kénadsa-Colomb-Béchar, situé dans une région désertique, à près de 60 km du Port d'Oran. L'utilisation, au moyen de turbines à gaz installées sur le carreau, de la majeure partie des calories extraites soit en charbon, soit sous forme de gaz résultant de la distillation dans la mine elle-même, et le transport de l'énergie électrique ainsi produite, est susceptible de faire économiser les deux tiers de l'énergie calorifique consommée actuellement pour le transport par voie ferrée du charbon jusqu'à Oran. Pour une production annuelle minimum de 250 000 t, on pourrait ainsi récupérer une trentaine de milliers de tonnes représentant une annuité d'environ 60 millions de francs. Celle-ci permettrait de couvrir la majeure partie des frais d'établissement des ouvrages électriques de transport, en même temps qu'elle libèrerait l'Algérie d'une importation onéreuse de charbon étranger. Il doit être intéressant d'étudier le transport en courant continu à très haute tension avec retour éventuel par la terre.

### SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Reconnue comme Établissement d'utilité publique par décret du 15 janvier 1881.

44, RUE DE RENNES, PARIS (VIº).

COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE.

#### SÉANCE EXTRAORDINAIRE DU 14 AVRIL 1947.

CONFÉRENCE: Les températures inférieures à 1° absolu, par M. le Professeur C. J. GORTER, Directeur du Laboratoire Kamerlingh-Onnes, de Leyde.

Cette conférence sera publiée ultérieurement au Journal de Physique.

#### SÉANCE DU 18 AVRIL 1947

Présidence de M. A. Cotton.

Aucune observation n'étant faite au sujet des communications faites à la précédente séance, le procès-verbal de la séance du 21 mars est adopté.

M. le Président fait part à la Société du décès de M. Prieur, Industriel à Paris, et adresse à la famille les condoléances de la Société.

Les demandes d'admissions suivantes sont présentées sur lesquelles il est statué de suite.

Sont admis comme Membres de la Société française de Physique:

MM. BARBARON (Marc), Attaché de recherches au Laboratoire B. T. E. A. à Bellevue, 1, avenue Joffre, à Meudon (Seine-et-Oise), présenté par MM. A. Cotton et Lainé.

CANALS (Étienne), Professeur à la Faculté de Pharmacie de Montpellier (Hérault), présenté par MM. G. Reboul et Ch. Bouhet.

Marignan (Roger), Chef de travaux à la Faculté de Pharmacie de Montpellier (Hérault), présenté par MM. G. Reboul et Ch. Bouhet.

Pesteil (Paul), Licencié au Laboratoire de Physique, de la Faculté des Sciences, 7, rue Barbès, à Alger, présenté par MM. F. Wolfers et Couchet.

SATOR (Abdelhak), Licencié ès sciences au Laboratoire de Physique de la Faculté des sciences, 16, rue Eugène-Robe, à Alger, présenté par MM. F. Wolfers et G. Couchet.

Société d'études scientifiques et de contrôle technique appliqué, Sexta, 3, rue Cognacq-Jay, Paris (7°), présentée par MM. E. Darmois et P. Jolibois.

Deux communications ont été présentées :

1º Par MM. MURAOUR, ROMAND et VODAR;

2º Par M. Rosenblum.

## 1. — Spectres des décharges électriques très condensées dans l'ultraviolet moyen;

par MM. H. MURAOUR, J. ROMAND et B. VODAR.

On décharge dans un capillaire contenant un gaz à basse pression (1 à 80 torr) un condensateur de  $3,75\,\mu f$  chargé sous 15 à 20 000 V. Suivant les conditions de la décharge et le diamètre du capillaire, la densité de courant varie de 2 000 à 100 000 A: cm².

On obtient ainsi une source très brillante (estimée à 20.106 bougies: cm² dans le visible), très brève [environ 10-5s] et dont le spectre est continu.

On constate que pour des densités de courants suffisantes (plus grandes que 10 000 A: cm³) et pour une longueur des tubes capillaires telle qu'un état de saturation soit atteint (causé vraisemblablement par la réabsorption) le spectre obtenu dans l'ultraviolet est indépendant de la pression et de la nature du gaz de remplissage (Ar, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>); cela prolonge les résultats de Finkelnburg pour la région visible du spectre.

La courbe de répartition de l'énergie a été étudiée entre 6500 et 4000 Å par Finkelnburg et Anderson (voir [1]). Nous avous prolongé cette courbe de 4000 à 2300 Å, en effectuant la comparaison avec le spectre de la lampe à hydrogène par photométrie photographique. La brièveté des temps de pose rend nécessaire un procédé de calcul plus compliqué que le procédé habituel [2].

La courbe de répartition  $\left(\frac{\partial E}{\partial \nu}\right)$  en fonction de  $\nu$  présente une partie horizontale de 6500 à 4000 Å et une descente dans l'ultraviolet; celle-ci, rapide de 4000 à 2800 Å, s'atténue ensuite jusqu'à 2300 Å, limite de nos déterminations.

Le mécanisme de l'émission est encore contesté. Unsöld[1] a fait une théorie très schématique de l'émission de la lumière dans certaines sources comme la lampe à vapeur de mercure à haute pression, sources où la densité de courant est très forte.

Cette théorie repose sur deux hypothèses principales :

1º Le mécanisme responsable de l'émission est le freinage d'un électron dans le champ d'un ion ou la capture de l'électron par cet ion.

2º Il y a équilibre thermique, c'est-à-dire distribution de Boltzman des particules entre les diverses énergies.

Mais elle est encore valable même s'il y a dans le plasma un équilibre de température pour chaque espèce de particule. On peut dire qu'il en est ainsi dans nos décharges. Enfin elle indique que la répartition de l'énergie est indépendante de v ce qui explique quantitativement les résultats de Finkelnburg et Anderson dans la région visible du spectre. D'autre part le spectre de recombinaison donne lieu à l'émission de séries ayant des limites. Le nombre de ces dernières dim inu

dans l'ultraviolet, le recouvrement se fait moins bien, l'intensité doit baisser dans cette région. L'expérience est encore en accord qualitatif avec cette remarque.

Mais la théorie de Unsöld indique pour le continu une intensité proportionnelle à la pression, alors que nous trouvons

qu'elle en est indépendante.

Nous pensons que le nombre total des particules émettrices ne dépend pas des conditions thermiques (Unsöld) mais seulement des conditions électriques. Ces dernières (courant, résistance électrique du capillaire, constante de temps) sont indépendantes de la pression comme nous l'avons vérifié expérimentalement, à condition que la densité de courant soit suffisante (10 000 A: cm2).

Les luminosités produites par rencontre d'ondes de choc (Muraour, etc. [3]) donnent également lieu à l'émission d'un spectre continu, mais ici l'argon se différencie notablement des autres gaz (He, air, oxygène). La répartition de l'énergie  $\left( rac{\partial E}{\partial v} ext{ en fonction de } v 
ight)$  pour l'argon dépend peu de v, tout

en étant moins constante que pour les décharges précédentes.

La théorie d'Unsöld pourrait donc encore s'appliquer à cette émission, l'excitation thermique étant insuffisante pour les autres gaz pour produire un spectre de freinage électronique. On ne peut expliquer cette différence de température par une différence de chaleurs spécifiques (très voisines pour l'argon et l'hélium). Il faut tenir compte de la fraction de l'énergie cédée à l'onde par l'explosif. Cette fraction croîtrait, suivant Jouguet [4], avec la densité du gaz. On retrouve qualitativement les résultats expérimentaux.

En tout cas l'excitation est forte (nombreuses raies d'atomes ionisés) et il est peu probable que dans ces conditions un mécanisme d'émission d'origine moléculaire (comme celui dont parlent Vögel [5] et Mme Herman [6] dans les spectres continus des gaz rares excités par des décharges peu condensées) soit responsable de l'émission de lumière dans les rencontres d'ondes de choc.

Les décharges très condensées que nous avons étudiées présentent un grand intérêt, à la fois comme sources de spectre continu depuis le visible jusque dans l'ultraviolet et comme sources de très grande brillance instantanée (formation de faisceaux de lumière parallèle intense, reproduction sans objectif, etc.) A ce point de vue, elles se distinguent des intéressantes sources étudiées par Laporte [7], dont l'intensité totale peut être très élevée, mais dont la brillance est beaucoup plus faible.

[1] H. MURAOUR, J. ROMAND et B. VODAR, C. R. Acad. Sc., 1946, 223, p. 620.

[2] J. ROMAND, C. R. Acad. Sc., 1947, 224, p. 35-37.

[3] A. MICHEL-LÉVY, H. MURAOUR et E. VASSY, Rev. Opt., 1941, **20**, p. 149.

[4] JOUGUET, C. R. Acad. Sc., 1936, 202, p. 1225-9.

[5] Vögel, Ann. Phys., Leipzig, 1942, 41, p. 196.

[6] HERMAN (M<sup>mo</sup> R.), J. de Physique, 1945, **6**, no 12, p. 33 S. [7] M. LAPORTE, J. de Physique, 1938, **9**, p. 228 et 1945, **6**, p. 164.

#### 2. — Progrès récents dans la spectroscopie des rayons a ; par S. Rosenblum.

La construction du Grand Aimant permanent (Rosenblum et Tsaï) a permis de reprendre l'étude de la structure des groupes de rayons a à l'aide d'un nouveau spectrographe magnétique ayant un plus grand pouvoir de résolution. La grande constance du champ magnétique dans le temps permet de décomposer des groupes considérés comme monocinétiques.

On décrit la méthode de comptage des particules a individuelles. La structure interne de la raie a du Th C rend

probable l'existence de plusieurs groupes dont l'énergie varierait de quelques dizaines de kilovolts. De même a, est complexe. On peut dès à présent admettre l'existence d'une nouvelle composante  $\alpha_x$  se trouvant devant  $\alpha_2$  et dont l'intensité est d'environ 1/10 de celle de a, soit environ 0,003 par rapport à α0. La raie αx se trouve du côté des vitesses rapides par rapport à α2 et elle est séparée d'environ 20 kV

Ceci impliquerait l'attribution des quanta y de 184 kV et 307 kV au passage Th C > Th C"; on trouve en effet

85, 15 + 98,9 [
$$E_{\beta}E$$
] = 184,05 kV,  
85,15 + 222,4 [ $EI_{\alpha}$ ] = 307,55 kV.

Remarquons que la quantum 307 est sensiblement égal à la moitié du quantum 615 kV attribué au passage α5 → α1. L'existence d'autres groupes est rendue très probable par une étude préliminaire et une étude très minutieuse des spectres a à l'aide du Grand Aimant permanent est actuellement en cours.

#### SÉANCE DU 16 MAI 1947.

Présidence de M. BAUER.

Aucune observation n'étant présentée à propos des communications faites dans la précédente séance, le procès-verbal de cette séance du 18 août est adopté.

M. le Président communique les demandes d'admissions suivantes sur lesquelles il est statué de suite,

Sont admis comme Membres de la Société française de

MM. Allisy (André), Licencié ès sciences, collaborateur scientifique au Génie maritime, 54, rue Madame, Paris (6°), présenté par MM. Y. Rocard et P. Caillon.

BROUILLET (Ignace), Directeur de l'École Polytechnique de l'Université de Montréal, 1430, rue Saint-Denis, à Montréal (Canada), présenté par MM. M. Rouault et J. Demers.

CHANSON (Paul-Antoine), Maître de Conférences à l'École Polytechnique, 21, rue Théophraste-Renaudot, Paris (156), présenté par MM. Cl. Magnan et M. De Broglie.

Duchesne (Maurice-Louis), Licencié ès sciences, attaché de recherches au C. N. R. S., 59, avenue de Stalingrad, à La Garenne-Colombes (Seine), présenté par MM. P. Jacquinot et A. Lallemand.

Kiriloff (Alexandre), Ingénieur Radio E. S. E., Ingénieur en chef du service Radio aux Établissements D. F. à Gentilly, 4, avenue Pasteur, à Bécon-Courbevoie (Seine), présenté par MM. R. Jouaust et J. Hulot.

Pagès (Jean-Yves), Ingénieur E. S. E., au Laboratoire central de Télécommunications, 61, rue Madame, Paris (6°), présenté par MM. A. Blanc-Lapierre et Y. Rocard.

Savignoni (Charles), Ingénieur E.S.E., 15, avenue de la Motte-Picquet, Paris (7e), présenté par MM. M. Leblanc et A. Gouffé.

SIVADJIAN (Joseph), Docteur ès sciences et ès lettres 41 rue Brancion, Paris (15e), présentée par MM.H. Varcollier et Jacquinot.

Volochine (Théodore), Professeur de l'Académie de Moscou, 61, rue d'Alésia, Paris (14e), présenté par MM. Bauer et Jacquinot.

CLARENDON LABORATORY, Parks Road à Oxford (England), présenté par MM. Bauer et Jacquinot.

M. le Secrétaire général rappelle aux Sociétaires le programme des manifestations organisées à l'occasion de la remise du Prix Holweck à M. Andrade et de l'Exposition d'Appareils et d'Instruments de Physique dans les salons de la Sorbonne du 23 au 27 mai 1947.

Ce programme a été envoyé à tous les Sociétaires.

La Section de Strasbourg de la Société française de Physique qui avait pu tenir quelques séances à Clermont reprendra son activité à Strasbourg à l'occasion de l'Inauguration de l'amphithéâtre Pierre Weiss après reconstruction.

Des communications seront faites le 30 mai par M. le Professeur Andrade et M. Ribaud et le 31 mai par MM. Sadron,

J. Yvon, G. Foex, S. Gorodetzky et R. Forrer.

M. le Secrétaire général fait appel aux Sociétaires qui consentiraient à céder à l'administration du Journal de Physique les numéros des années 1944 et 1945. Ces numéros n'ont pu être tirés à un nombre suffisant d'exemplaires vu la crise du papier et ils sont demandés par les Sociétaires étrangers qui n'ont pu les recevoir pendant la guerre.

S'adresser directement au Journal de Physique.

Deux communications ont été faites à cette séance par MM. BILLARD et BOUTRY et par M. DUCHESNE.

#### L'Optique et le fonctionnement du microscope photographique; l'Objectif polychromat;

par MM. P. BILLARD et G. BOUTRY.

Une brève étude du fonctionnement du microscope photographique fait apparaître que la plupart des instruments d'aujourd'hui dérivés du microscope oculaire, sont mal adaptés à cette nouvelle fonction. L'optique du microscope photographique devrait être réduite à l'objectif, aucun système de projection autre n'étant utilisé. Les objectifs achromats et apochromats d'aujourd'hui ont été calculés pour l'usage oculaire; leur champ est très petit; l'achromatisme photographique n'est pas complètement obtenu par leur emploi. On a construit un objectif d'un type nouveau (objectif polychromat), dont le champ est au moins triple de ceux qu'on réalise actuellement. Les images qu'il fournit ont, toutes choses égales d'ailleurs, un meilleur contraste. L'objectif, qui n'est pas achromatique, donne des images monochromatiques correctes dans tout le domaine visible. Son emploi peut être envisagé pour la photographie ultraviolette; un système de mise au point à utiliser dans ce cas est décrit.

## 2. — Étude de l'Optique électronique du télescope électronique électrostatique;

par M. Duchesne.

Si l'on suppose que le télescope possède la symétrie de révolution son étude se ramène à celle des propriétés focalisantes d'un champ électrique à symétrie axiale créé par un objectif à immersion.

Il y a plusieurs problèmes à résoudre:

- A. Détermination de la carte du potentiel. La cuve rhéographique permet une détermination rapide et précise; l'emploi de la cuve à fond incliné facilite la réalisation des électrodes.
- B. Détermination de la position du plan image et calcul du grandissement linéaire.
- C. Détermination de l'ouverture sur la cathode. Elle peut être obtenue à l'aide du tracé graphique de trajectoires électroniques particulières; l'ouverture ainsi déterminée est une limite supérieure de l'ouverture que l'on pourra réellement utiliser car en pratique celle-ci est limitée par les aberrations.

D. Evaluation des aberrations. — Les aberrations du troisième ordre sont au nombre de six : aberration sphérique, coma, distorsion, astigmatisme, courbure de champ et aberration chromatique. Toutes ces aberrations peuvent être calculées par les méthodes classiques [1]. L'aberration chromatique est proportionnelle à la vitesse de sortie maximum  $\Delta v_0$  des électrons et inversement proportionnelle au champ électrique  $E_0$  au voisinage immédiat de la cathode. Artzimocitch [2] donne comme rayon du cercle de moindre confusion

la valeur r= 0,6  $m \frac{\Delta v_0}{E_0}$ , m étant le grandissement linéaire.

La coma et l'aberration de sphéricité sont, en raison de la faible ouverture des pinceaux électroniques, négligeables devant l'astigmatisme, la coma et la courbure de champ. La région située au voisinage de la photocathode a une action prépondérante sur ces aberrations : pour les diminuer il faut créer, dans cette région, pour les pinceaux d'électrons marginaux des conditions de champ électrique voisines de celles existant pour les pinceaux paraxiaux. Ce résultat est généralement obtenu en courbant la cathode [3]. Les pinceaux électroníques étant très peu ouverts, les surfaces sagittale et tangentielle sont définies par des rayons qui se coupent suivant un angle très faible : le tracé graphique des trajectoires marginales ne peu donner, par conséquent, qu'une idée très grossière de la courbure de champ. On est donc amené pour obtenir une précision supérieure à calculer ces trajectoires; voici le procédé que je propose :

En un point quelconque du champ électrostatique les équations de mouvement de l'électron sont :

$$r_l'' = rac{e}{m} E_r$$
 et  $z_l'' = rac{e}{m} E_z$ .

Pour calculer la trajectoire d'un électron il faut intégrer ce système d'équations simultanées.  $E_r$  et  $E_z$ , composantes suivant les axes du champ électrique ne sont fonction que de r et z, de sorte que l'on a

$$r'' = \varphi(r, z)$$
 et  $z'' = \psi(r, z)$ .

Dans le cas général  $\varphi$  et  $\psi$  ne peuvent être connues analytiquement; on procède ainsi : soit la carte du potentiel pour un système électrostatique donné; on trace une série de droites parallèles aux axes formant un réseau à mailles carrées. Au sommet de chaque maille on peut déterminer  $E_r$  et  $E_r$ , soit en les calculant à partir du réseau d'équipotentielles, soit en les déterminant expérimentalement à l'aide d'une sonde spéciale. Dans une région déterminée du champ la dimension des mailles doit être choisie de telle sorte qu'en un point situé à l'intérieur d'une maille, on puisse calculer  $E^4$  et  $E_z$  en utilisant une interpolation linéaire. Connaissant  $E_r$  et  $E_z$  au sommet de chaque maille ainsi que les conditions initiales, la trajectoire électronique est calculée par intégration numérique des équations de mouvement. Pour cette intégration j'utilise une méthode dérivée de celle de Runge-Kutta [4].

Si pour  $t=t_0$  les conditions initiales sont  $r_0$ ,  $r'_0$ ,  $z_0$ ,  $z'_0$  ( $r'_0$  et  $z'_0$  étant les dérivées par rapport au temps), au temps  $t=t+\Lambda t$ , on a

$$egin{array}{lll} r_1^{\cdot \cdot} &=& r_0^{\cdot} + r_0' \; \Delta t + lpha^r & {
m avec} & lpha' &=& rac{1}{3} \left( \, x_1^r + 2 \, lpha'_2 \, 
ight), \\ r_1' \; \Delta t &=& r_0' \; \Delta t + & lpha^r & + lpha'^r & . & lpha'^r &=& rac{1}{3} \left( \, 2 \, lpha_2^r + lpha_3^r \, 
ight), \\ z_1^{\cdot} &=& z_0^{\cdot} + z_0' \; \Delta t + lpha^z & & lpha^z &=& rac{1}{3} \left( \, 2 \, lpha_2^z + lpha_3^z \, 
ight), \\ z_1' \; \Delta t &=& z_0' \; \Delta t + & lpha^z & + lpha'^z & & lpha'^z &=& rac{1}{3} \left( \, 2 \, lpha_2^z + lpha_3^z \, 
ight). \end{array}$$

Les coefficients  $\alpha_1^z$ ,  $\alpha_2^z$ ,  $\alpha_3^z$  et  $\alpha_1^r$ ,  $\alpha_2^r$ ,  $\alpha_3^r$  sont donnés par les

équations suivantes :

$$\begin{split} &\alpha_1^r = \phi\left(r_0,\,z_0\right) \frac{\Delta t^2}{2}, \\ &\alpha_2^r = \phi\left(r_0 + \frac{r_0'}{2} \,\Delta t + \frac{\alpha_1^r}{4},\,z_0 + \frac{z_0'}{2} \,\Delta t + \frac{\alpha_1^z}{4}\right) \frac{\Delta t^2}{2}, \\ &\alpha_3^r = \phi\left(r_0 + r_0' \,\Delta t + \alpha_2^r,\,z_0 + z_0' \,\Delta t + \alpha_2^z\right) \frac{\Delta t^2}{2}, \\ &\alpha_1^z = \psi\left(r_0,\,z_0\right) \frac{\Delta t^2}{2}, \\ &\alpha_2^z = \psi\left(r_0 + \frac{r_0' \,\Delta t}{2} + \frac{\alpha_1^r}{4},\,z_0 + \frac{z_0' \,\Delta t}{2} + \frac{\alpha_1^z}{4}\right) \frac{\Delta t^2}{2}, \\ &\alpha_3^z = \psi\left(r_0 + r_0' \,\Delta t + \alpha_2^r,\,z_0 + z_0' \,\Delta t + \alpha_2^z\right) \frac{\Delta t^2}{2}. \end{split}$$

L'intervalle de temps  $\Delta t$  doit être choisi suffisamment petit de manière que les valeurs obtenues soient approximativement égales aux valeurs calculées en utilisant un intervalle de temps double.

V. K. Zworykin, in Electron Optics and the electron microscope J. Willey New-York, 1945, p. 386.
 L. Artzimocitch, Bull. Acad. Sc. de l'U. R. S. S., série physique, 1944, 6, p. 313.
 G. A. Morton and E. G. Ramberg « Electron optics of an image tube » Physics, vol. 7, 1936, p. 451.
 C. Runge und H. König, Numerisches Rechnen, 1924, p. 286.

#### SÉANCES DE LA PENTECÔTE

REMISE OFFICIELLE DU PRIX HOLWECK AU PROFESSEUR E. N. da C. ANDRADE.

Le Prix Holweck a été remis par la Société française de Physique au physicien anglais É. N. da C. Andrade, F. R. S. au cours de la séance du 24 mai, en présence de Mme Holweck, de l'Ambassadeur de Grande-Bretagne, du Recteur de l'Académie de Paris et d'une nombreuse assistance. Rappelons que le prix Holweck a été fondé, après la libération, par la Physical Society, en souvenir de Fernand Holweck, victime de la Gestapo. Le prix d'une valeur de 400 Livres est offert chaque année par la Physical Society et décerné alternativement à un physicien anglais et français sur la proposition de la Société française de Physique et de la Physical Society. La Société française de Physique avait choisi cette année, M. Andrade bien connu pour ses travaux sur la viscosité, les propriétés des cristaux uniques et l'écoulement des métaux solides.

En remettant le prix, M. BAUER, Président de la Société française de Physique, après avoir évoqué le souvenir de F. Holweck, rappela les travaux de M. Andrade et le rôle très actif qu'il joua dans la fondation du prix et la commémoration du souvenir de Holweck en Angleterre. M. Bauer remit également une médaille en bronze frappée à l'effigie d'Holweck et offerte par la Société de Physique, à M me Holweck et à M. Andrade.

Dans sa réponse M. Andrade remercia la Société française de Physique et évoqua des souvenirs personnels sur Holweck. Il remit à M. Bauer un exemplaire des Reports on Viscosity symbolisant les ouvrages anglais qu'il offre à la Société de Physique pour le montant de son prix. La Société de Physique tout entière tient à lui renouveler ici toute sa reconnaissance pour la générosité de ce geste amical.

Le Professeur Finch F. R. S., Président de la Physical Society prit ensuite la parole et marqua l'importance des relations amicales qui s'établissent entre nos deux sociétés.

Le reste de la séance fut consacrée à une conférence de

M. Andrade sur L'écoulement des mélaux solides, qui obtint un vif succès. Cette conférence sera publiée au Journal de

La séance du 26 mai fut consacrée à une conférence de Ch. Sadron, Professeur à l'Université de Strasbourg sur La Physique des chaînes moléculaires, qui sera également publiée au Journal de physique.

Avant la conférence, la médaille Holweck de la Sociéte de Physique fut remise par M. Finch à M. Sadron à qui le prix Holweck avait été remis l'année dernière à Londres.

#### SÉANCE DU 20 JUIN 1947.

Présidence de M. BAUER.

Aucune observation n'étant présentée à propos des commu nications faites à la dernière séance, le procés-verbal de l séance du 16 mai est adopté.

M. le Président communique les demandes d'admission suivantes sur lesquelles il est statué de suite.

Sont admis comme Membres de la Société française d

MIle Dossier (Brigitte-Marie), Professeur agrégée de Physiqu au Lycée de Rouen, 12, rue d'Étaucourt, à Bihore (Seine-Inférieure), présentée par MM. E. Dubois e P. Jacquinot.

MM. DANNE (Claude), Gérant de la Société d'Études ( d'Applications du Radium, Allée Bel Ombra, Bandol (Var), présenté par MM. L. LUMIÈRE (

VIVIÉ (Jean-Louis), Ingénieur civil des Mines, 96, re de Miromesnil, Paris, présenté par MM. Fleury

M. le Président rend compte sommairement des man festations faites à l'occasion de la remise du Prix Holwe à M. le Professeur Andrade de Londres et de l'Expositi annuelle d'Appareils et d'Instruments de Physique.

Trois communications ont été faites au cours de cet séance.

#### 1. - La naissance de la section sonique dans la tuyère de Laval;

par M. J. VILLEY.

L'auteur utilise les équations aux dérivées logarithmique dont il a déjà montré, à diverses reprises et dans des app cations variées, la fécondité pour l'étude des écouleme linéaires non isentropiques des gaz parfaits.

Dans la période d'amorçage de la tuyère de Laval, où l réalise progressivement des vitesses d'écoulement de p en plus élevées, mais partout subsoniques, les sections sont localisés les maxima de la vitesse et du volume spe fique et les minima de la pression et de la température déplacent les unes par rapport aux autres pour venir confondre dans une section qui devient la section sonique.

#### 2. — L'Intégrale de Fourier et ses applications à l'Optique:

par M. P.-M. DUFFIEUX de Besancon.

L'ouvrage présenté sous ce titre à la Société franç de Physique est essentiellement l'exposé d'une définitior d'une théorie mathématique des images aplanétiques, fondée sur les propriétés des intégrales de Fourier et surtout sur les théorèmes de Parseval et de Plancherel. L'instrument d'optique est un filtre de fréquences et la théorie des images se raccorde immédiatement à des problèmes classiques d'acoustique et d'électrotechnique.

Les méthodes de calcul tirées du principe de Huyghens lient la transmission des fréquences entre l'objet et son image aux aberrations et à la limitation des pupilles. Il est possible de donner une définition précise et élargie du pouvoir résolvant.

La nature particulière des éléments géométriques simples considérés par les opticiens: lignes et points, qui ne sont pas représentés par des intégrales convergentes a exigé un exposé élémentaire assez étendu des propriétés générales de l'intégrale et de la transformation de Fourier. L'auteur a constamment insisté sur le parallélisme entre les théories mathématiques et leur interprétation optique. On peut poser qu'il y a identité parfaite entre la transformation de Fourier et les phénomènes de diffraction à l'infini de Frauenhoffer. Cette identité sert de base à un exposé des méthodes d'analyse harmonique et à leur discussion.

#### L'application du calcul tensoriel et du calcul matriciel à l'étude des substances piézoélectriques;

par M. M. Tournier.

Il est possible de prévoir la distribution des modules caractéristiques d'une propriété physique quelconque de la matière dans les milieux anisotropes quand on connaît la symétrie du phénomène physique étudié, ainsi que la symétrie particulière du type cristallin qui en est le siège.

Le but de cette communication est de montrer par quels procédés simples et rapides de calcul il est possible d'obtenir ces prévisions. Ces méthodes sont particulièrement adaptées à l'étude des substances piézoélectriques.

Cette séance est la dernière de l'exercice 1946-47 (année 1947). Le Trésorier rappelle que les cotisations peuvent lui parvenir soit par chèque à son ordre, soit par mandat ou virement au compte :

Société française de Physique, nº 227-92, Paris.

#### SECTION MÉDITERRANÉE.

#### SÉANCE DU 26 AVRIL 1947.

La Section Méditerranée s'est réunie à Marseille, sous la présidence de M. PIERRE SÈVE.

Les communications suivantes ont été présentées :

- 1. Quelques remarques sur les méthodes d'étude des chambres reverbérantes, par M. A. Moles.
- 2. Sur le mouvement oscillatoire d'un liquide pesant et visqueux dans un tube en U, par M. J. VALENSI.

# 1. — Remarques sur les méthodes d'étude des salles réverbérantes;

par M. A. Moles.

En acoustique, on appelle chambre reverbérante une salle close dont les parois ont un coefficient d'absorption du son par réflexion très petit. Ces salles présentent une grande importance parce qu'elles sont le cas limite le plus rapproché de la pratique.

Une théorie approchée de Sabine suppose constante la répartition de l'énergie sonore dans la salle; le son y décroît alors exponentiellement en fonction du temps (réverbération) après arrêt de la source.

On peut représenter ce phénomène comme le remplissage par un fluide incompressible sous une pression p d'un récipient à parois poreuses de même volume qui représente la salle.

Pratiquement la répartition du son dans la salle est loin d'être constante : elle est régie par l'équation de Laplace  $\Delta_2$  U = 0 dans laquelle la dérivée normale, vitesse des particules d'air sur la paroi est nulle en tous points sauf sur la source supposée encastrée dans la paroi. C'est le problème de Neumann et l'on sait qu'il existe alors une solution et une seule pour la répartition P(xyz). Dans les salles rectangulaires le son sera réparti suivant un réseau tridimensionnel de nœuds et de ventres conduisant à des fréquences propres de la salle

$$f = \frac{V}{2} \cdot \left(\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

pqr étant des entiers et abc les trois dimensions.

Le spectre des fréquences propres obtenu par cette formule est extrêmement dense et l'on peut par exemple rencontrer quatre ou cinq fréquences propres dans l'espace d'une période entre 1001 et 1000 p:s.

Divers auteurs ont remarqué que le son ne décroît pas suivant la courbe exponentielle de Sabine mais présente une suite de maxima et de minima décroissants. Knudsen a constaté que la fréquence du son variait au cours de la décroissance et Watson a montré que les maxima successifs peuvent être attribués à un phénomène de battements entre deux ou plusieurs fréquences propres excitées simultanément.

C'est ce que nous avons cherché à vérifier dans une salle de  $10,02 \times 2,845 \times 2,565$  m en employant comme source un oscillateur à battements et un haut-parleur encastré dans l'axe principal de la salle, et comme récepteur un microphone débitant sur l'une des voies d'un commutateur électronique, l'autre voie recevant la tension aux bornes de la bobine mobile du HP et servant de contrôle. Les enregistrements effectués ont montré que :

- 1º Pour des amplitudes de quelques baryes il n'y a pas un seul, mais *plusieurs* états de répartition du son possibles dans la salle et l'on passe au hasard de l'un à l'autre de ces états dans le cours d'une expérience. La notion de répartition des pressions sonores dans la salle perd alors tout son intérêt car il est impossible d'avoir des expériences reproductibles.
- 2º Quand on excite le haut parleur avec une onde non plus sinusoïdale mais très riche en harmoniques la stabilité diminue beaucoup et le délai moyen qui s'écoule entre deux passages d'un état à l'autre que l'on pourrait appeler « période de stabilité » est diminué.
- 3º L'instabilité constatée en régime permanent se retrouve en régime transitoire : il est impossible avec les conditions expérimentales précédentes de superposer deux courbes de réverbérations relatives à deux essais successifs : les expériences ne sont pas reproductibles.
- 4º On obtient un régime suffisamment stable dans la salle en réduisant la pression sonore à quelques centièmes de baryes la « période de stabilité » atteint en moyenne plusieurs minutes et l'on a pu relever dans ces conditions les maxima et minima non nuls prévus par la théorie.

Dans ces conditions les courbes de réverbération, présentent une grande analogie d'allure : la position des maxima et des minima reste constante ce qui semble indiquer que le processus d'absorption du son se déroule dans la salle toujours de la même manière.

Il résulte de ces essais que la notion de temps de réverbération perd beaucoup de son intérêt dans les salles à parois très réfléchissantes lorsque l'extinction se produit à partir d'une intensité initiale trop élevée. Les niveaux sonores pour lesquels cette mesure reprend un sens physique précis se trouvent très au-dessous des niveaux couramment employés en acoustique des salles.

Nous avons cherché à préciser la cause des changements de régime observés. La multiplicité des états métastables observés est reliée à la multiplicité des fréquences de résonance voisines calculées par la formule (1). Chacun des états correspond à l'excitation simultanée, avec des énergies différentes, de fréquences voisines et la pression mesurée en un point est le résultat de la superposition de ces divers systèmes. Cette théorie est corroborée par le fait que les minima observés aux nœuds ne sont jamais nuls et par l'influence des harmoniques présents dans l'oscillation forcée qui modifient la répartition de l'énergie dans les divers systèmes excités simultanément, par rapport à l'onde sinusoïdale. Le passage de l'un à l'autre des régimes possibles se produira quand cette répartition dans les diverses fréquences voisines excitées se trouvera modifiée : ceci peut être le résultat d'un déplacement de la fréquence médiane de la bande excitatrice de fréquences.

Ceci nous a amené à étudier les variations de fréquence de l'oscillateur à battements utilisé au cours de ces essais. Par interférences avec un diapason entretenu, nous avons constaté que ces variations - parfaitement erratiques - pouvaient atteindre plusieurs centièmes de période par seconde à 1000 p:s, étaient donc susceptibles d'exciter dans un délai de quelques secondes - le temps de réverbération moyen de la salle est de l'ordre de 5 s - les diverses fréquences propres voisines, présentes dans la salle et en tout cas de modifier la répartition de l'énergie excitatrice entre chacune d'elles. Une vérification de cette hypothèse a consisté à utiliser comme source le diapason précédent donnant 1000 p:s ± 10<sup>-3</sup> avec une variation inférieure à 10<sup>-5</sup>. On a obtenu alors une parfaite stabilité du son dans la salle, subsistant indéfiniment et corrélativement les courbes d'amorçage et de décroissance du son sont devenues identiques entre elles et au cours d'expériences successives comme le veut la théorie.

De ces essais on peut tirer les conclusions suivantes :

1º L'étude physique de la répartition du son dans une salle réverbérante doit être faite avec une source de fréquence parfaitement stable telle qu'un diapason entretenu à l'exclusion des oscillateurs classiques.

2º La notion de répartition du son dans une salle à parois très réfléchissantes n'a pas de sens physique défini quand la source présente de petites fluctuations de hauteur ce qui est le cas de la quasi-totalité de celles-ci en pratique. Elle ne peut avoir qu'un sens statistique valable surtout dans le cas d'ondes sinusoïdales d'amplitude faible ce qui restreint beaucoup son intérêt. L'emploi de pales pour agiter l'air ou de la modulation de fréquence de la source n'est qu'un artifice technique pour obtenir des résultats stables qui n'a pas de rapport avec le problème physique de la répartition, puisqu'il revient à la rendre uniforme.

3º Les lois de Sabine et la mesure du temps de réverbération ne sont pas utilisables dans les salles parfaitement réverbérantes. Elles gardent une valeur empirique certaine pour les salles considérées en acoustique architecturale pratique.

On peut rechercher un critère acoustique plus précis dans l'énergie dissipée, lors de l'extinction du son dans la salle c'est-à-dire dans l'aire de la courbe de réverbération. Nous poursuivons des essais dans cette voie. 2. — Sur le mouvement oscillatoire d'un liquide pesant et visqueux dans un tube en U;

par JACQUES VALENSI.

Considérons une colonne d'un liquide pesant et visqueux dans un tube en U de section droite constante et circulaire Les branches de l'U sont verticales et le diamètre intérieur du tube est supposé faible par rapport à la longueur de la colonne liquide.

Écartons le liquide de sa position d'équilibre en faisant pénétrer de l'air sous pression dans l'une des branches par exemple, et laissons retomber le liquide sans vitessé initiale. La colonne exécute des oscillations amorties et l'expérience montre que le mouvement oscillatoire dépend des caractéristiques géométriques (longueur moyenne l, diamètre d) et des caractéristiques physiques (viscosité, masse spécifique) de la colonne.

M. Menneret [1] a étudié expérimentalement l'amortis sement des oscillations en se réferant au point central du ménisque de l'une des branches. Les visées étaient faites au cathétomètre et l'erreur due au liquide adhérent à la paro au cours des oscillations, était éliminée en prenant la moyenne des mesures relatives à deux valeurs égales et opposées en signe de l'élongation initiale.

M. Menneret a trouvé ainsi deux régimes possibles d'oscillations dont il caractérise les domaines d'existence par l'ordre de grandeur de la valeur de l'amortissement A (rappor des amplitudes de deux élongations successives de même sens).

Dans un premier régime (A > 5) le mouvement est semi périodique et la valeur de l'amortissement est indépendante de l'amplitude.

Dans un deuxième régime (A < 1,85) la valeur de l'amortissement n'est indépendante de l'amplitude que dans le cas de petites oscillations.

Le premier régime est assimilé par Menneret au régime de Poiseuille de l'écoulement permanent d'un liquide visqueux dans un tube cylindrique (profil parabolique de la vitesse) le deuxième régime au régime turbulent.

M. Menneret définit en outre un facteur d'amortissement f tel que :  $f = \pi R^2 \rho \lambda$ , où R désigne le rayon intérieur di tube en U,  $\rho$  la masse spécifique,  $\lambda$  la constante d'amortissement. Il constate que f dans le premier régime est relié à  $\mu$  coefficient de viscosité absolue du liquide oscillant, par un relation simple :  $f = 8 \pi \mu$ , conforme aux hypothèses énoncée plus haut.

Les conclusions de M. Menneret n'ayant pas été justifiée théoriquement et la relation  $f=8\pi\mu$  apparaissant comm discutable l'auteur du présent mémoire a abordé l'étud théorique du problème [2, 3, 4, 5].

L'équation différentielle du mouvement s'obtient aisémen pour un tube idéal sans coudes (ou ayant des coudes de trè grand rayon) en écrivant l'équilibre sous l'action de la pesan teur, des forces de viscosité et des forces d'inertie d'un colonne élémentaire de fluide ayant pour longueur la longueur moyenne totale l de la colonne, et comprise entre deux cylindres de révolution coaxiaux au tube et de rayons et r+dr.

L'intégration de cette équation en tenant compte de diverse conditions aux limites (ménisque plat au temps initial e vitesse de glissement nulle sur la paroi) montre que la demi méridienne du ménisque dans le premier régime a une form donnée par la première branche de la foncțion  $J_0$  de Besse limitée au premier zéro. D'autre part, théoriquement, dan

le premier régime,  $R\sqrt{\frac{2\lambda}{\gamma}}$ , où  $v = \frac{\mu}{\rho}$  reste constant et éga à la première racine de  $J_0$ , soit 2,405.

Les mesures de Menneret montrent qu'effectivement dan le premier régime  $R\sqrt{\frac{2\lambda}{\nu}}$  demeure sensiblement constant et égal à 2,812.

La différence entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est attribuée par l'auteur du présent mémoire à l'influence des coudes.

La discussion de la solution fait apparaître un nombre sans dimension,  $R^2 \frac{\omega_p}{\gamma}$ , qui est le paramètre gouvernant la forme du mouvement oscillatoire.  $\omega_p$ , dans l'expression de ce paramètre, est égal à  $\sqrt{\frac{2g}{l}}$ , c'est la pulsation qu'aurait

le liquide s'il était dénué de viscosité. Les résultats expérimentaux de Menneret montrent que le premier régime est caractérisé par  $R^2 \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$  compris entre 3,95 et 15. Le deuxième régime correspond à  $R^2 \frac{\omega_p}{N} > 40$ .

Les valeurs de  $R^2 \stackrel{\omega_p}{=}$  comprises entre 15 et 40 correspondent à un régime critique.

En coordonnées logarithmiques les courbes représentatives de  $\frac{\lambda}{\omega_n}$  en fonction de  $R^2 \frac{\omega_p}{\gamma}$  sont linéaires dans le premier régime et le deuxième régime. Dans le premier régime la droite représentative a pour pente — 1, d'après ce qui précède et dans le deuxième régime, la pente — 1.

D'une façon plus précise les expressions de  $\frac{\lambda}{\omega_n}$  sont les suivantes:

1 or régime. - Expression théorique :

$$\frac{\lambda}{\omega_p} = 2,892 \left( R^2 \frac{\omega_p}{v} \right)^{-1}.$$

Expression expérimentale :

$$\frac{\lambda}{\omega_p} = 3,9536 \left( R^2 \frac{\omega_p}{\nu} \right)^{-1}.$$

2º régime. - Expression expérimentale :

$$\frac{\lambda}{\omega_p} = 0.82 \left( R^2 \frac{\omega_p}{\nu} \right)^{-2}$$
.

L'étude théorique montre que lorsque  $R^{1\frac{\omega_{p}}{2}}$  est supérieur à 25, dans l'hypothèse d'un mouvement laminaire, la forme du ménisque se complique par suite de l'intervention de termes en  $J_0$   $(x_n)$  où  $x_n$  représentent les racines successives de  $J_0$  à partir de la deuxième.

Au voisinage de  $R^{2}\frac{\omega_{p}}{u}=40$  par conséquent, la demiméridienne du ménisque présente un point d'inflexion, à l'intérieur du tube. Il est possible dans ces conditions que le mouvement laminaire soit instable et que la turbulence s'établisse ainsi que Menneret l'a admis. La question n'est cependant pas encore élucidée.

- [1] M. MENNERET, Mouvement oscillatoire et mouvement uniforme des liquides dans les tubes cylindriques. Grenoble. Imprimerie Allier Frères, 1911.
- [2] J. VALENSI, C. R. Acad. Sc., 1947, 224, p. 446. [3] J. VALENSI et C. CLARION, C. R. Acad. Sc., 1947, 224,
- [4] J. VALENSI, C. R. Acad. Sc., 1947, 224, p. 893.
  [5] J. VALENSI et Th. VOGEL, Note aux C. R. Acad. Sc. (en préparation).

#### SÉANCE DU 10 MAI 1947.

La séance a lieu à Marseille, sous la présidence de M. Fran-ÇOIS CANAC.

Les communications suivantes ont été présentées :

- 1. Contribution à l'étude de la vision nocturne, par M. DRATZ.
- 2. Éclairement d'une surface plane rectangulaire par une autre identique de brillance uniforme, déduite de la première par translation normale, par M. G. Blet.
  - 3. Présentation d'appareils, par M. Pierre Cotton.

#### 1. — Contribution à l'étude de la vision nocturne (1); par M. Dratz..

I. Description d'un appareil permettant l'étude des différents aspects de la vision nocturne. - L'appareil décrit a pour propriété principale de permettre la variation simultanée des quatre facteurs les plus importants de la vision nocturne; brillance du fond, dimension apparente du test, contraste entre les brillances du test et du fond, vitesse de variation du contraste. Il permet l'étude de la vision rapprochée (1 m) et de la vision éloignée (infini).

Les caractéristiques principales sont :

Un fond de brillance uniforme occupe tout le champ de vision. Il est constitué par un hémisphère en plâtre de 2 m de diamètre éclairé par des lanternes latérales. Sa brillance est celle du ciel nocturne. Sa couleur est celle du corps noir qui se rapproche le plus de celle du ciel nocturne. L'observateur regarde en vision binoculaire à travers un large hublot constitué, pour la vision à l'infini, par un objectif de 1 m de focal. Les tests sont des triangles isocèles d'angle au sommet 45°. Ils permettent de déterminer des seuils de visibilité de taches plus claires ou plus sombres que le fond et des seuils d'acuité par la reconnaissance de leur orientation. Ils sont découpés dans la paroi de l'hémisphère et leur brillance est celle d'un verre opale vu'à travers leur découpure et éclairé par une lanterne dont l'intensité est réglable par un coin optique commandé par un moteur à vitesse variable.

II. Résultat de mesures sur fond de ciel nocturne. — Les résultats des mesures sont représentés par un graphique ou on porte en ordonnée les logarithmes des hauteurs apparentes des triangles (hauteurs angulaires de 2' à 9° 10') et en abscisse les contrastes entre les brillances du test et du

Le contraste est égal au logarithme du rapport de ces deux brillances. Il varie de - 2 à + 3. Il est négatif quand le test est plus sombre que le fond et positif dans le cas contraire. La vitesse de variation du contraste est généralement réglée à 0,02 par seconde.

Un graphique comporte quatre courbes. Les courbes inférieures sont des courbes de visibilité et les courbes supérieures des courbes d'acuité. Les courbes de gauche correspondent aux contrastes négatifs et les courbes de droite aux contrastes positifs. Ces courbes tendent vers des asymptotes.

a. Vers le haut les courbes de visibilité tendent vers deux asymptotes verticales qui corespondent au contraste minimum de brillance perceptible entre deux plages étendues. Le contraste minimum trouvé en vision nocturne correspond à un seuil différentiel  $\frac{\Delta B}{B}=$  0,25 soit environ 50 fois plus faible qu'en vision diurne.

(1) On trouvera un développement plus complet de cette communication dans la note nº 124 du Centre de Recherches Scientifiques et Industrielles de Marseille « Appareil pour l'étude de la vision nocturne. Description. Résultats.

b. Vers la gauche la courbe de visibilité de tests plus foncés que le fond tend vers une asymptote horizontale qui correspond au mlnimum visible. Le minimum visible trouvé en vision nocturne est un triangle de hauteur apparente 15' soit environ 100 fois supérieur au minimum visible en vision diurne.

c. La courbe de visibilité de tests plus clairs que le fond tend vers une asymptote inclinée que traduit la loi de Ricco  $B \times S = \text{const.}$  et qui correspond au plus faible éclat de la source ponctuelle visible, on a trouvé 3,3.10-12 bougies par centimètre carré soit 4 fois plus que sur fond rigoureusement

On trouve des asymptotes analogues pour les courbes d'acuité.

Conclusion. — Cet appareil permet une étude assez complète de la vision nocturne pratique. Il permet entres-autres d'étudier l'influence de différents agents extérieurs (adaptation, avitaminose, etc.) et le classement psychotechnique des obser-

2. - Éclairement d'une surface plane rectangulaire par une autre identique de brillance uniforme, déduite de la première par translation normale;

par M. G. BLET.

Sommaire. - La réalisation d'une surface de brillance uniforme dont l'indicatrice lumineuse correspond très sensiblement à la loi de Lambert a permis l'étude expérimentale du flux reçu. L'introduction d'une unité de longueur absolue égale au rayon du cerçle de surface équivalente s'est montrée très fructueuse. Des calculs limités aux premiers termes de développements en série ont permis d'établir une formule simple pour calculer le rapport ρ du flux reçu au flux émis. L'intérêt de cette formule approchée est multiple :

1º Elle fournit les résultats avec des écarts nettement inférieurs à 1 pour 100 avec les résultats expérimentaux.

2º Elle dispense de l'emploi de tables d'équations intégrales du type Fredholm qui seraient nécessaires pour un calcul rigoureux.

3º Elle est universelle en ce sens que son expression est indépendante de la forme de la surface.

L'étude de la distribution du flux sur la surface réceptrice permet d'en étudier l'uniformité.

Des abaques et graphiques ont été établis pour rendre plus simple encore l'utilisation des formules.

I. Dispositif expérimental. — Nous utilisons l'installation suivante : une surface est matérialisée par une plaque de verre opale dépoli de 24×24 cm éclairée de manière à avoir une brillance uniforme.

Devant le verre opale peuvent se placer divers diaphragmes de dimensions allant de 24×24 à 24×8 cm.

L'autre surface est constituée par un châssis carré de 24×24 cm, métallique, à doubles glissières schématisant des axes de coordonnées rectangulaires. Il est ainsi aisé d'explorer rapidement tout le plan utile. Les surfaces sont fixées sur un banc optique permettant ainsi de faire varier leur distance

II. Résultats obtenus. - Les mesures comportent d'une part la détermination des éclairements et d'autre part celle des flux. Ceux-ci s'obtiennent en prenant une cellule dont le courant photoélectrique est proportionnel au flux reçu, on mesure donc directement d\u03c4 et l'équation

$$\Phi = \Sigma d\phi$$

est rigoureuse.

Par contre nous estimerons l'éclairement moyen au centre

de l'élément par la formule  $e=rac{\mathrm{d} arphi}{\mathrm{d} s}.$ 

$$e = \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}s}$$
.

Pour chaque distance d des surfaces, nous mesurons pour chaque diaphragme la somme des flux do précédemment définis. On obtient ainsi le flux total Φ, reçu. Connaissant par ailleurs le flux  $\Phi_e$  émis en mettant la cellule au contact, nous en déduisons le facteur d'utilisation

$$ho = \frac{\Phi_r}{\Phi}$$

III. Recherche d'une fonction empirique. - Nous avons essayé de trouver une relation approchée simple, capable de traduire d'aussi près que possible les résultats expérimentaux.

De nombreux calculs nous ont conduit à retenir l'expression suivante:

$$\rho = \frac{1}{x^2} \frac{\alpha}{\lg \alpha} \frac{\beta}{\lg \beta} \tag{1}$$

 $x=\frac{d}{r}$ , où d est la distance des surfaces et r le rayon du cercle équivalent

$$\operatorname{tg} z = \frac{a}{d} \sqrt{\pi}$$
 et  $\operatorname{tg} \beta = \frac{b}{d} \sqrt{\pi}$ .

a et b étant respectivement les demi-côtés.

La formule (1) peut encore se mettre sous la forme

$$ho = rac{4}{\pi^2} rc \operatorname{tg} rac{a}{d} \sqrt{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{tg} rac{b}{d} \sqrt{\pi}.$$

La concordance entre la formule empirique approchée et l'expérience est très satisfaisante. Un abaque à points alignés d'emploi immédiat, a été tracé pour traduire cette formule

IV. Etude de l'uniformité. — L'uniformité K de l'éclai rement réalisé étant définie par

$$K = \frac{E_{\text{max}} - E_{\text{min}}}{E_{\text{moyen}}}$$

est une fonction continue.

La courbe expérimentale admet pour équation réduite

$$K_r = x_r \left(\frac{5}{4 + x_r}\right)^5$$

le maximum de K a lieu pour x = 0.62 et a pour valeur 0.70 Ce maximum correspond à la moins bonne uniformité d'éclai rement et à une distance des surfaces

$$d_m = 0.35 \ S.$$

V. Conclusions. - Il est intéressant de remarquer que l'introduction du rayon du cercle équivalent comme unit de longueur permet d'obtenir des formules indépendante de la forme de la surface depuis un carré jusqu'à un rectangl trois fois plus long que large.

#### 3. - Présentation d'appareils;

par M. PIERRE COTTON.

10 Pinces et supports en verre. — Ces instruments serven pour le nettoyage des lames de verre par l'acide sulfurique concentré et bouillant. Ils ont été réalisés au laboratoin de façon très simple, à partir d'une tige de verre pleine de 3 ou 5 mm de diamètre, travaillée à chaud (chalumea à air) et soigneusement recuite. Les pinces s'ouvrent et s ferment grâce à deux spires de tige de verre fine et suffisammen élastique. Malgré leur apparente fragilité ces appareils four

nissent depuis assez longtemps un service continu et sans casse; leur prix de revient est très faible.

2º Dispositifs d'enregistrement. — Les deux dispositifs présentés font partie d'un montage de chronophotographie destiné à l'étude de phénomènes assez lents. Ils commandent l'éclairage de la source utilisée pour la photographie. L'intervalle et la durée des éclairages doivent être constants. On trouvait autrefois de tels appareils tout montés dans le commerce (relais temporisés, chronodéclencheurs) mais leur rareté actuelle m'a amené à réaliser ces montages avec les moyens dont je pouvais disposer au laboratoire.

Dispositif nº 1: donne 1, 2 ou 3 poses de 1 à 3 mn par heure L'intervalle entre les poses est réglé par un réveil: une came portée par l'axe de l'aiguille des minutes, fait basculer 1, 2 ou 3 fois par heure un contacteur à mercure qui commande l'enclenchement d'un minutier d'escalier; ce minutier règle la durée des poses.

Dispositif nº 2: donne des poses de 20 s espacées de 1 à 3 mn. Sur l'axe de la trotteuse d'un réveil est fixée une roue dentée dont les dents peuvent toucher un contact fixe; les tops résultants actionnent un vieux répétiteur de signaux de gare (télégraphe à cadran). Le répétiteur entraîne dans sa rotation une came qui commande l'éclairage de la lampe. La longueur de la came règle le rapport : temps de pose/période des poses. La période des poses, égale à la période de rotation du répétiteur est réglée par le nombre de dents de la roue portée par l'axe de la trotteuse. (Le relai intermédiaire était ici nécessaire pour assurer la coupure du courant malgré une assez forte intensité.)

Quelques enregistrements d'extension d'huile ainsi réalisés furent présentés.

#### SÉANCE DU 14 JUIN 1947.

La séance a eu lieu à Montpellier sous la présidence M. G. Reboul, Correspondant de l'Institut.

Les communications suivantes ont été présentées :

#### 1. — Les propriétés électriques des polymères élevés;

par M. Jean Granier,

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Nancy.

En chauffant certains composés chimiques de faible poids moléculaire en présence de catalyseurs, on sait obtenir aujourd'hui des polymères dont le poids moléculaire est fort élevé, de l'ordre de 100 000 et qui ont pris dans l'industrie électrique une place considérable. Dans quelques-unes de ces « résines synthétiques » le polystyrène par exemple, la polarisation est d'origine purement électronique; elle est due à un déplacement d'électrons à l'intérieur même des atomés qui constituent la molécule. Mais, dans la plupart de ces résines, dans le chlorure de polyvinyle en particulier, ces molécules sont polaires, justiciables par conséquent de la théorie de Debye : à l'intérieur de chaque molécule, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives, ce qui donne naissance à des dipôles permanents, que l'agitation thermique tend, par ailleurs à orienter au hasard; l'établissement d'un champ électrique extérieur, en créant une direction privilégiée plus probable que les autres, détruit partiellement ce désordre statistique et fait apparaître ainsi une polarisation supplémentaire.

Toutefois cette rotation des molécules demande un certain temps, ce qui fait que la polarisation diélectrique est variable

avec la fréquence; dans la zone de dispersion apparaît comme d'habitude une perte de puissance et, entre la composante wattée K'' du pouvoir inducteur, la pulsation  $\omega$  et le temps de relaxation  $\tau$  on doit avoir la relation de Debye

$$K'' = A \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Toutefois cette relation qui se vérifie assez bien pour des composés de faible poids moléculaire ne représente pas du tout ces phénomènes pour les résines synthétiques fortement polymérisées; les courbes obtenues sont beaucoup trop plates et pour rétablir l'accord entre la théorie et l'expérience, on a été amené à admettre l'existence d'une infinité de temps de relaxation répartis suivant une fonction de distribution plus ou moins compliquée. Dans la théorie de Wagner, qui généralise ainsi celle de Debye, un certain paramètre b caractérise la concentration des temps de relaxation autour d'une valeur plus probable que les autres; pour b = 0 la distribution de tous ces temps de relaxation est infiniment large, tandis que pour b infini il n'existe plus qu'un seul temps de relaxation.

J'ai cherché à relier la valeur de ce paramètre b à l'importance des interactions qui se produisent entre les longues chaînes polymérisées et effectivement j'ai obtenu des valeurs de b d'autant plus faibles que les chaînes sont moins indépendantes les unes des autres. Ainsi pour du chlorure de polyvinyle pur, b avait pour valeur 0,15 à 55; en augmentant la température pour diminuer la viscosité, j'ai obtenu b=0,19; en plastifiant avec 10 pour 100 de diphényle j'ai obtenu 0,25. L'acrylate de méthyle dont les chaînes latérales jouent le rôle de plastifiant en écartant les chaînes principales m'a fourni une valeur nettement supérieure, b=0,60; tandis que pour le glyptal dont les longues chaînes sont, par-ci par-là, réunies par des valences primaires formant p nt, b s'abaisse à 0,08 seulement.

#### Remarques sur les lois de Kirchhoff relatives aux réseaux électriques;

par Frantz Perrier,

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Montpellier.

De nombreux articles ont été publiés depuis l'énoncé (en 1847) des lois de Kirchhoff; ils sont le plus souvent consacrés à la recherche de la solution générale d'un système d'équations relatif à un réseau. L'auteur s'occupe d'un problème plus restreint, fréquemment rencontré dans la pratique. Que se passe-t-il dans un réseau électrique quand on fait varier l'impédance d'une seule de ses branches ?

A cette question on peut donner une réponse générale: l'intensité du courant dans une branche quelconque, l'impédance entre deux points quelconques du réseau, la différence de potentiel aux bornes d'une branche quelconque s'expriment par une fonction homographique de l'impédance: homographie en variables réelles s'il s'agit du courant continu, en variables complexes s'il s'agit du courant alternatif.

L'auteur s'est attaché à montrer l'importance pratique de cette remarque simple; les exemples sont choisis principalement dans le cas du courant continu et les constructions calquées sur celles de l'Optique géométrique.

Une expérience est présentée pour montrer l'analogie formelle de la résistance critique d'une cellule en  $\pi$  et des points de Bravais d'un système épais de lentilles divergentes; des rapprochements sont faits entre les mesures électriques des constantes d'un quadripole et les mesures optiques des éléments cardinaux d'un système épais. L'auteur présente rapidement quelques constructions graphiques; indique quelques formules analogues aux formules optiques aux points conjugués ou aux formules de Newton (qui généralisent le théorème de Thévenin); signal: un mode de calcul élémentaire du pont de Wheatstone (basé sur la conservation

du rapport anharmonique par une transformation homographique) d'où découle un abaque à points alignés; fait remarquer que, trois constantes déterminant une relation homographique; bien des montages ont des variables surabondantes et peuvent être transposés (exemple: partie électrique du pyromètre à disparition de filament de M. Ribaud) pour donner des montages soit plus faciles à calculer, soit d'emploi plus commode.

En terminant l'auteur montre que les simplifications précédentes sont dues à la distinction entre le problème mathématique dans lequel on se laisse guider par la symétrie du schéma et le problème physique où le calcul suit la dissymétrie qu'introduit le mode opératoire du physicien (qui par exemple ne fait varier qu'une résistance du pont de Wheatstone).

#### SÉANCE DU 28 JUIN 1947.

Au cours de cette séance, qui a eu lieu à Marseille, sous la présidence de M. François Canac, les communications suivantes ont été présentées :

## 1. — La mesure des températures de flamme de moteur à explosions;

par M. P. BARRET.

La méthode du renversement des raies (méthode Féry) appliquée à une flamme de moteur à explosions colorée par une vapeur alcaline (sodium) ne donne ni la température maximum ni la température moyenne de cette flamme, mais une température correspondant au centre de gravité

mais une température correspondant au centre de gravité 
$$\sum_{\substack{n|\\ n|\\ n}} \eta\,b_{\lambda}$$
 thermique de la flamme défini par l'expression  $b_0=\frac{1}{n}$  , 
$$\sum_{n} \eta$$

 $\eta$  étant le pouvoir émissif apparent de chaque élément de flamme et  $b_{\lambda}$  la brillance monochromatique du corps noir de même température que l'élément de flamme. Il en résulte que la température mesurée dépend de la concentration des gaz en vapeur alcaline et se rapproche de la température maximum pour une faible concentration et de la température du bord au contact du cylindre pour une forte concentration.

Après avoir établi l'expression précédente nous l'avons vérifiée expérimentalement en construisant un dispositif de mesure directe tenant compte du ternissement des fenêtres de la chambre à combustion pendant la marche du moteur.

Une différence de température systématique de 100 à 150° est apparue entre les mesures faites avec de fortes concentrations en sodium et les mesures faites avec de faibles concentrations, cela confirmant nos prévisions et manifestant une différence de température d'environ 150° entre le centre et les bords de la flamme d'un moteur à explosions.

# 2. — Calcul du « coefficient de diffusion vrai » à partir de la surface expérimentale f(c, x, t) = 0 en courbes de niveau c =constante;

par M. E. CALVET.

Nous avons déjà montré comment on obtient, par la mesure des dérivées partielles  $\frac{\partial c}{\partial t}$  et  $\frac{\partial c}{\partial x}$   $\mathbf{l_e}$  coefficient de diffu-

sion k de Fick défini par

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1}$$

et comment k est relié à la concentration c et au gradient de c par l'équation

$$k = k_0[\mathbf{1} - A(c + \varphi)] \tag{2}$$

vec

$$arphi^* = rac{\left(rac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}
ight)^2}{rac{\mathrm{d}^2c}{\mathrm{d}x^2}}.$$

La détermination de  $k_0$  et de A se déduit de l'étude d'un seul cliché

L'équation (2) obtenue en tenant compte de la pression interne de Van der Waals et en reproduisant le calcul de Nernst est bien vérifiée dans l'intervalle de c mis en jeu au cours d'une expérience de diffusion.

On retrouve l'équation (2) en partant de l'équation de la diffusion de Boltzmann

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\mathbf{d}}{\mathbf{d}x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \tag{3}$$

en posant

$$D=k_0(\mathbf{1}-Ac).$$

Il est donc possible de calculer D (coefficient vrai) à partir de la mesure de k.

(3) s'écrit

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial c}{\partial t} \, \mathrm{d}x = D \, \frac{\partial c}{\partial x}$$

Une méthode simple de mesure de S et du gradient est utilisée par l'auteur. Elle permet la mesure directe de D.

Les valeurs ainsi obtenues pour D concordent parfaitement avec celles que l'on déduit de la mesure de  $k_{\bullet}$  et de A.

Un Mémoire détaillé paraîtra au Journal de Chimie Physique

# 3. — Présentation d'un modèle de banc d'optique de précision;

par M. ÉDOUARD CALVET.

Un banc d'optique dont les patins comportent le réglage totalement indépendant de chacun des 6 degrés de liberté a été réalisé. Il comporte trois réglages pour fixer la position du centre de l'appareil d'optique, deux réglages pour orienter l'axe optique, un réglage pour assurer la rotation autour de cet axe.

Une note plus détaillée paraîtra dans la Revue d'Optique pure et appliquée.

#### 4. — Oscillateur monolampe à résistance-capacité;

par G. Blet.

Le principe des oscillateurs à résistance-capacité est conni depuis quelque temps déjà. L'auteur étudie sur un circui comportant une lampe unique, les conditions de fonction nement et d'entretien.

Le circuit de réaction comporte trois résistances R e trois capacités C: la fréquence d'oscillation est donnée pa

$$F = \frac{1}{2\pi\sqrt{6}RC} \simeq \frac{0.065}{RC}.$$

Cette formule simple suppose que la résistance de charg

de la lampe est purement ohmique, ce qui n'est pas le cas. Le calcul de la fréquence exacte montre l'importance du terme correctif et dans quelles conditions ce dernier peut être réduit. Ces conditions dépendent du type de lampe utilisé: un abaque permet de choisir rapidement le type préférable. L'entretien des oscillations n'est assuré que si le gain en volts de la lampe envisagée dans son circuit est supérieur à une valeur minima 28,9.

L'abaque précédent donne également le renseignement

correspondant pour chaque lampe classique.

La stabilité des oscillations est accrue en montant l'écran avec une résistance série élevée.

Réalisations pratiques. — Dans le but de faciliter la réalisation aisée de tels oscillateurs, l'auteur a établi un abaque, permettant de fixer R et C en fonction de la fréquence a obtenir. On peut couvrir une gamme de fréquences, soit avec un potentiomètre triple, soit avec un CV triple. Dans ce cas on bénéficie des deux avantages suivants : l'impédance de charge de la lampe et la résistance de fuite de grille sont toutes deux indépendantes de la fréquence.

Dans le domaine des basses fréquences, il est possible de descendre en dessous de la période par seconde. Toutefois, un circuit de réaction à trois cellules peut être insuffisant pour entretenir les oscillations, si les capacités utilisées ont une résistance de fuite trop faible (< 1 mégohm). Dans ce cas

il suffit d'ajouter une quatrième cellule.

Dans le domaine des fréquences élevées, des valeurs de l'ordre de 20 000 s'obtiennent aisément.

Dans tous les cas les oscillations sont pures et ont un taux d'harmoniques très faible.

# Conditions de visibilité des étoiles le jour; Étude théorique;

par M. DRATZ.

Introduction. — Les conditions de visibilité des étoiles en plein jour sont de deux ordres : physiologique, seuil de visibilité d'une source ponctuelle sur fond brillant; optique, éclat de l'image d'une source ponctuelle et brillance de l'image du fond, donnés par un instrument d'optique.

I. Seuil de visibilité d'une source ponctuelle sur fond brillant. -- Les résultats de la mesure du seuil de visibilité d'une source ponctuelle sur fond brillant ont été publiés dernièrement par KNOLL, Toussey, HULBURT, dans le J. O. S. A. (36, nº 8, août 1946, p. 480). Les mesures ont été faites en vision binoculaire, avec la pupille naturelle, sans point de fixation, pour des sources de température de couleur 2360º K. La source ponctuelle utilisée est « transparente », c'est-à-dire que si l'on veut utiliser les résultats de cette étude à une source opaque il faut majorer les éclats e (éclairements de l'œil) de la quantité bw, b étant la brillance du fond visible à travers la source ponctuelle et o l'angle solide sous lequel on le voit. Si l'on effectue cette correction, qui est très importante pour les brillances diurnes, en supposant que la source ponctuelle est vue exactement sous l'angle i' indiqué par les auteurs, et si l'on transforme les unités photométriques américaines en unités habituelles, on obtient une courbe qui peut servir de base à l'étude de la visibilité des étoiles sur le ciel plus ou moins brillant. En particulier, on constate que la partie supérieure de la courbe de log e en fonction de log b, pour les brillances supérieures à 10-8 stilbs, est rectiligne. Son équation est sensiblement  $\log e = \log b - 3$ , si e est exprimé en lux et b en stilbs. On en déduit  $e = \frac{b}{1000}$ .

II. Visibilité des étoiles à l'œil nu. — La relation entre l'éclat d'une étoile et sa grandeur stellaire est donnée par la formule de Russel (Astroph. Journal, 1916, 43, p. 103),  $\log e = -0.4 (m+13.3)$  où e est l'éclat en lux et m la magnitude.

La courbe de seuil montre que l'on doit voir à l'œil nu une étoile de magnitude — 4 sur un ciel de brillance 0,1 stilbs et une étoile de sixième grandeur sur un ciel de brillance 10-8 stilbs. Ces résultats sont conformes à l'expérience. On voit en effet très bien Vénus à son maximum par ciel très pur et les étoiles jusqu'à la magnitude 6 ou 6,5 par ciel très pur et les étoiles jusqu'à la magnitude 6 ou 6,5 par ciel mocturne. La courbe doit permettre de calculer la grandeur maximum des étoiles visibles à différents moments du crépuscule.

III. Visibilité des étoiles dans un instrument d'optique parfait. — On entend par instrument parfait un instrument dont le facteur de transmission est égal à 1, le facteur de lumière parasite nul, et donnant d'une source ponctuelle une image aberrante plus petite qu'un élément rétinien.

a. Si l'on regarde le ciel brillant à l'œil nu, l'éclairement rétinien est proportionnel à la brillance et à la surface de la pupille correspondante. A un facteur constant près, nous écrirons  $E_0 = b_0 \Delta_0^2$ ,  $\Delta_0$  étant le diamètre pupillaire correspondant à la brillance  $b_0$ , et à travers l'instrument dont la pupille a le diamètre  $\delta$ ,  $E = b_0 \delta$ . Il y a une condition restrictive  $\delta \leq \Delta$ ,  $\Delta$  correspondant à l'éclairement rétinien E.

De même, si l'on regarde une étoile à l'œil nu, l'éclairement rétinien est proportionnel au flux qui entre dans l'œil.  $F_0 = e_0 \, \Delta_0^2$ ,  $\Delta_0$  est le diamètre de la pupille de l'œil regardant, dans le cas qui nous intéresse, la brillance  $b_0$  Dans la vision à travers l'instrument, ce flux est  $F = e_0 \, D^2$ , D étant le diamètre de l'objectif, avec la même condition restrictive  $\delta \leq \Delta$ .

b. Dans les mesures de seuil relatées plus haut, il correspond à une brillance  $b_1$  un éclat minimum  $e_1$ , c'est-à-dire qu'à un éclairement rétinien proportionnel à  $E_1=b_1\,\Delta_1^2$  correspond un éclairement rétinien proportionnel à  $F_1=e_1\,\Delta_1^2$ .

c. Supposons que l'éclairement  $E_1$  soit celui de la vision à travers l'instrument. Pour voir une étoile, il faudra que le flux F soit au mo ns égal au flux  $F_1$ , d'où, en éliminan  $\Delta_1$  et en posant  $\frac{\delta}{\Delta}=g$ , grossissement de l'instrument

$$S = \sqrt{\frac{e_1b_0}{b_1e_0}}$$
.

Dans cette équation  $b_1 = b_0 \left(\frac{\delta}{\Delta_1}\right)^2$  ou  $\Delta_1$  est le diamètre de la pupille correspondant à la brillance  $b_1$  dans la détermination du seuil. Ce diamètre n'est pas indiqué par les auteurs mais on peut adopter les résultats moyens établis par Reeves (*Phys. Rev.*, 1918, **25**, p. 330) pour la vision binoculaire.

Si l'on peut appliquer la formule approchée  $e = \frac{b}{1000}$ , il vient

$$g \geq \sqrt{\frac{b_0}{1000 e_0}}$$
.

On voit que g est indépendant de  $\delta$  donc de D. Si D est grand, l'objectif ne sera pas entièrement utilisé dès que  $\delta$  sera supérieur à  $\Delta$ . On pourra augmenter g. Si D est petit, il en résultera plusieurs inconvénients :

1º Les phénomènes de diffraction feront pâlir l'image. Pratiquement il ne faudra pas utiliser une pupille plus petite que 0,4 mm.

 $_2$ ° L'éclairement rétinien diminuers, le point  $e_1b_1$  descendra sur la courbe et non seulement la formule approchée ne sera plus utilisable, mais le rendement diminuera. D'autre part l'œil ne sera pas adapté à cette faible brillance et son efficacité sera moins grande. Bref, il y a intérêt à avoir une pupille dont le diamètre est voisin de 2 mm.

IV. Visibilité dans un instrument non parfait. — Dans un instrument non parfait, une partie du flux lumineux transporté par un petit cône de rayons n'arrive pas jusqu'à l'image par suite d'absorption et de diffusion. La fraction transmise directement t est le facteur de transmission effectif de l'instrument (voir Arnvur, Photométrie des instruments en lumière parasite. Comm. des labor. de l'Institut d'Optique,  $1^{ex}$  juillet 1944, p. 5). Une partie du flux diffusé par l'instrument revient sur l'image finale. Le rapport de ce flux parasite au flux incident est le facteur de lumière parasite p.

Par conséquent, si la brillance du ciel est  $b_0$ , la brillance de l'image est  $b'_0 = b_0 t \neq b_0 p$ . Si l'on examine une étoile d'éclat  $e_0$  sur le fond  $b_0$ , l'éclat de l'image est  $e = e_0 t + b_0 p \omega$  où  $\omega$  est l'angle solide de la lumière parasite sous-tendu par l'image de l'étoile,  $\omega$  étant très petit, le terme  $b_0 p \omega$  peut habituellement être négligé. En définitive la formule donnant le grossissement devient

 $g' = g\sqrt{\frac{t+p}{l'}}$ .

Si p n'est pas petit devant t le terme correctif est important.

Exemple. — Grossissement nécessaire pour voir une étoile de première grandeur  $(e_0 = 8.10^{-7} \text{ lux})$  par ciel pur à 75° du soleil  $(b_0 = 0.15 \text{ stilbs})$ .

a. Instrument parfait<sub>1</sub> On trouve g=13,7. Le diamètre de l'objectif pour  $\delta=0,4$  est D=5,5 mm. Pour une pupille de 2 mm, D=28 mm.

b. Instrument non parfait : t = 0.3, p = 0.6. Le facteur correctif vaut 1.73. Le grossissement doit être presque doublé ainsi que le diamètre de l'objectif.

Pour voir une étoile de sixième grandeur dont l'éclat est 100 fois plus grand, le grossissement et le diamètre doivent être multipliés par 10.

V. Applications pratiques. — Dans les exemples précédents on a donné aux étoiles l'éclat maximum quand elles sont près du zénith par ciel pur. Leur éclat diminue rapidement quand elles descendent en dessous de 45° par rapport à l'horizon et quand le ciel n'est pas pur. On a de même donné au ciel sa brillance diurne minimum. Cette brillance croît très vite quand on se rapproche du soleil et surtout quand on descend vers l'horizon et que le ciel est légèrement brumeux. D'autre part la courbe de seuil a été déterminée pour une source et un fond de températures de couleur 2360°. Pour une étoile plus ou moins rouge sur ciel bleu, la courbe est probablement modifiée.

Il y aurait lieu d'étudier ces différents facteurs pour interpréter des observations pratiques.

> (Laboratoire d'optique du Centre de Recherches scientifiques, industrielles et maritimes de Marseille.)

> > SECTION SUD-OUEST. (Bordeaux).

#### SÉANCE DU 24 AVRIL 1947.

Les trois communications suivantes ont été présentées :

- 1. L'effet Raman dans les molécules renfermant plusieurs radicaux identiques : cas du tétra- et du trinitrométhane (projections), par MM. A. Rousset et Le Van Thoï.
- 2. Méthodes optiques de sondage de l'atmosphère à partir du sol, par MM. G. BRUCH et J. CLASTRE.
- 3. Photomètre à plages quasi ponctuelles. Applications à la mesure photométrique des plages planétaires (projections), par MM. G. BRUCH et J. CLASTRE.

#### 1. — Sur l'effet Raman du tétraet du trinitrométhane;

par A. Rousset et Le Van Thoï.

Dans les spectres Raman des dérivés mononitrés on trouve deux raies intenses en 1350 et 1550 cm<sup>-1</sup>; elles sont dues à l'oscillation symétrique de valence (S) ( $\Delta v = 1350$ ) et à l'oscillation antisymétrique (A) ( $\Delta v = 1550$ ) du radical angulaire —  $NO_2$ . Avec les molécules qui renferment plusieurs radicaux  $NO_2$ , les fréquences des oscillations, ne traduisant en première approximation que les mouvements internes des  $NO_2$ , doivent se grouper autour de 1350 et 1550 cm<sup>-1</sup>, Toute oscillation d'ensemble peut être déterminée comme il suit : on suppose que chaque radical est animé d'un mouvement propre (symétrique de valence ou antisymétrique) et l'on couple ces mouvements de façon à retrouver pour l'ensemble une oscillation propre du groupe de symétrie de la molécule.

Cas du tétranitrométhane. — On trouve quatre raies de forte intensité en 1270, 1342, 1600 et 1646 cm-1; seule

la raie 1342 cm<sup>-1</sup> est polarisée.

Le remplacement de chaque atome d'hydrogène du méthane par un radical angulaire  $NO_2$  fait disparaître les axes ternaires du tétraèdre  $CH_4$ ; la molécule  $C\left(NO_2\right)_4$  peut avoir tout au plus les éléments de symétrie du groupe  $S_{4u}$ ; (c'est-à-dire un axe alterne quaternaire  $(S_{4u}=C_{2z})$ , deux axes binaires  $(C_{2x}$  et  $C_{2y}$ ) et deux plans de symétrie  $\sigma_v$  alternés.

Couplage des oscillations (S). — Au cours d'une oscillation symétrique d'un radical  $NO_2$  l'atome d'azote se déplace sur un axe ternaire du tétraèdre. Le couplage des (S) des  $4 NO_2$  conduit à :

a. une oscillation totalement symétrique; c'est la reie polarisée en 1342 cm-1;

b. Une oscillation symétrique par rapport aux plans  $\sigma_{v}$ , symétrique par rapport à l'axe binaire  $C_{2z}$  confondu avec  $S_{4u}$ , mais antisymétrique par rapport à  $S_{4u}$ ; la raie correspondante dépolairées se retrouve en 1270 cm<sup>-1</sup>.

Couplage des oscillations (A). — Les oscillations d'ensemble des 4 NO<sub>2</sub> peuvent être soit symétriques, soit antisymétriques

(ou dégénérées) par rapport aux plans σ,.

Dans le premier cas, c'est que le plan des NO<sub>2</sub> coıncide avec  $\sigma_v$ ; on doit alors prévoir comme pour les (S) une raie polarisée et une raie dépolarisée vers 1600 cm<sup>-1</sup>; or les raies 1600 et 1646 sont dépolarisées.

Dans le second cas (plans des NO2 perpendiculaires à 5)

on est conduit à :

a. Une raie dépolarisée due à une oscillation symétrique par rapport aux trois axes binaires, mais antisymétrique par rapport à l'axe  $S_{4u}$  et aux plans  $\sigma_v$ .

b. Une raie dépolarisée due à une oscillation antisymétrique par rapport à l'axe binaire  $C_{2z}$ , confondu avec  $S_{4u}$ , dégénérée par rapport à l'axe  $S_{4u}$ , aux axes binaires  $C_{2x}$  et  $C_{2y}$  et aux plans  $\sigma$ .

Ainsi la seule étude de la polarisation du doublet 1600-1646 cm<sup>-1</sup> permet d'orienter les plans des NO<sub>2</sub>; ces plans sont perpendiculaires aux p'ans σ<sub>0</sub>.

Cas du trinitrométhane. — La raie en 1249 cm<sup>-1</sup> est due à l'oscillation dégénérée de l'atome d'hydrogène; restent les trois bandes 1309, 1371 et 1613 cm<sup>-1</sup>, la seconde étant polarisée.

La molécule CH (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> peut présenter au maximum les éléments de symétrie du groupe  $C_{\epsilon_{\nu}}$  (1 axe ternaire  $C_3$ , 3 plans diédraux  $\sigma_{\nu}$ ).

Couplage des oscillations (S). — Les déplacements des atomes d'azote se font dans les plans diédraux et donnent par couplage:

a. Une oscillation totalement symétrique; c'est la raie polarisée en 1371 cm $^{-1}$ .

b. Une oscillation dénégérée (des valences des C-N); donc une raie dépolarisée; on la retrouve en 1309 cm-1,

Couplage des oscillations (A). - Les déplacements des atomes d'azote restent dans le plan des NO2 et sont perpendiculaires à la bissectrice des liaisons NO.

Si les plans des NO2 sont confondus avec  $\sigma_{\nu}$ , il faut prévoir comme pour les (S) une vibration symétrique et une vibration dégénérée, donc deux raies au voisinage de 1600 cm-1, l'une polarisée, l'autre dépolarisée.

Si les plans des NO, sont perpendiculaires aux plans o. la seule oscillation active est l'oscillation dégénérée par rapport à l'axe ternaire; la bande correspondante dépolarisée

se retrouve bien en 1613 cm-1.

Non seulement les mesures de dépolarisation, mais encore le seul dénombrement des fréquences Raman en 1600 cm-1, prouve que les plans des NO2 sont perpendiculaires aux plans

diédraux correspondants.

- J. P. Mathieu et D. Massignon [1] avaient déjà interprété d'une manière analogue les résultats d'une étude complète de la polarisation des raies Raman et de l'absorption infrarouge et donné le type de symétrie de toutes les oscillations de ces deux dérivés nitrés. Chacun des mouvements d'ensemble des molécules C (NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> ou du groupement -C (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> résulte d'un couplage de l'un des neuf mouvements propres des radicaux NO<sub>a</sub> (3 oscillations internes, 3 translations, 3 rotations); nous l'avons montré ici seulement pour les deux oscillations internes, symétrique de valence et antisymétrique.
- [1] J. P. MATHIEU et D. MASSIGNON, C. R. Acad. Sc., 1940, 211, p. 323 et Annales de Physique, 1941, 16, p. 5.

#### 2. - Méthodes optiques de sondage de l'atmosphère à partir du sol;

par MM. G. BRUCH et J. CLASTRE.

I. ÉTUDE DE LA SURFACE D'ONDE ÉMISE PAR UNE ÉTOILE, A SON ARRIVÉE AU SOL. - La surface d'onde émise par une étoile, qui arrive plane au voisinage de la Terre, subit des déformations pendant sa traversée de l'atmosphère. L'étude de ces déformations permet d'avoir une idée de la structure fine de l'atmosphère,

Deux méthodes peuvent être utilisées :

- l'étude de la courbure en chaque point de la surface d'onde, par la scintillation et les ombres volantes;
- l'étude de la pente en chaque point, par l'obtention de traînées d'étoiles.
- a. Ombres volantes et scintillation. Admettons en première approximation, qu'une coupe verticale de la surface d'onde à son arrivée au sol, présente une allure sinusoïdale. On constate que les rayons lumineux, normaux à la surface d'onde, vont venir converger ou diverger sur le sol, créant ainsi des taches claires et sombres. En réalité ces taches ne sont pas visibles, leur éclairement étant en dessous du seuil de perception de l'œil. Mais il est possible de les voir en des circonstances exceptionnelles, par exemple juste avant le deuxième contact d'une éclipse de Soleil. Il ne reste plus alors du Soleil, qu'un point très brillant sans diamètre apparent appréciable, et l'on voit le sol parcouru par des bandes claires et sombres qui se déplacent dans une direction déterminée.

D'autre part, on peut, par un artifice, observer de façon continue ce phénomène d'ombres volantes, en plaçant l'œil au foyer d'un objectif de grand diamètre pointé vers une étoile. Toute la lumière reçue par l'objectif pénètre effectivement dans l'œil, et au lieu de voir la surface de l'objectif uniformément éclairé, on voit s'y peindre des bandes claires et sombres qui se déplacent dans une direction déterminée. Il est possible de distinguer parfois plusieurs systèmes de bandes se déplaçant dans des directions totalement diffé-

rentes.

Enfin, si l'on regarde l'étoile à l'œil nu, la pupille va recevoir plus ou moins de lumière avec le temps. L'étoile va paraître varier d'éclat, c'est ce qu'on appelle la scintillation.

De l'étude de ces phénomènes, on peut en déduire les consé-

quences suivantes :

- 1º La coupe de la surface d'onde à son arrivée au sol, n'est pas identique suivant les différents azimuts. La surface d'onde a grossièrement l'aspect d'une tôle ondulée, se déplaçant normalement à la génératrice des ondulations. En réalité, le phénomène est beaucoup plus complexe, et il n'y a aucune périodicité réelle.
- 2º Cette direction de propagation coïncide avec la direction des vents en altitude.
- b. Turbulence atmosphérique. Traînées d'étoilés. Faisons une coupe verticale de la surface d'onde par un plan contenant la direction du vent, et considérons un objectif de petit diamètre devant la pseudo-période des ondulations. Il reçoit un élément de surface d'onde qui peut être assimilé à un plan dont l'orientation varie au cours du temps. Il en résulte que l'image de l'étoile va osciller, dans le plan de figure, de part et d'autre de l'axe principal. Si l'on déplace une plaque photographique dans le plan focal, suivant une direction parallèle aux génératrices des ondulations de la surface d'onde (c'està-dire normalement au plan de figure), on obtiendra une traînée présentant l'aspect classique, c'est-à-dire des oscillations autour d'une position moyenne. Les élongations sont proportionnelles à la pente de l'élément de surface d'onde tombant sur l'objectif.

Mais si l'on déplace la plaque normalement aux génératrices des ondulations de la surface d'onde (c'est-à-dire dans le plan de figure), on aura alors une traînée ponctuée, provenant du fait que l'image de l'étoile accompagne la plaque dans son déplacement pendant un certain temps, et produit une action photographique plus prolongée donc plus intense, tandis qu'elle se déplace en sens contraire l'instant

suivant, donnant ainsi un trait fin et peu marqué.

Enfin si la plaque se déplace dans une direction quelconque par rapport à la direction de déplacement des ondulations de la surface d'onde, on obtiendra des traînées intermédiaires entre les deux types précédents, ce sont les traînées en dents de scie.

Tous ces types de traînées ont été obtenus par les Auteurs à l'Observatoire du Pic du Midi en juillet et décembre 1945, ainsi d'ailleurs que par beaucoup d'expérimentateurs qui se

sont occupés de la question.

Il faut remarquer néanmoins que les traînées ponctuées peuvent être obtenues sous l'influence de vibrations de l'instrument. En effet, en réalité on ne fait pas se déplacer la plaque d'un mouvement uniforme, mais on utilise le mouvement diurne de l'étoile pour obtenir la traînée. Par conséquent la direction de celle-ci coïncide avec la direction de l'ascension droite sur la plaque, et les traînées ainsi obtenues peuvent être imputées aux vibrations de l'instrument autour de son axe horaire.

Mais il n'est pas possible d'expliquer de la même façon les traînées en dents de scie. En effet l'orientation des dents de scie est rigoureusement la même tout le long de la traînée. Il en résulte qu'il faudrait admettre que l'instrument oscille, avec des périodes égales autour de son axe horaire et de son axe de déclinaison. Or ces deux axes sont perpendiculaires et se coupent; il ne peut donc y avoir de couplage entre leurs oscillations. Par conséquent, il n'y a aucune raison pour que leurs périodes soient égales, et de ce fait, on devrait obtenir sur la plaque des dents de scie dont l'orientation varierait au cours du temps pour donner des figures analogues à celles de Lissajous. Or ceci est contraire à l'expérience et on est conduit à admettre que les traînées en dents de scie sont bien dues à la structure de la surface d'onde, de même d'ailleurs que les traînées ponctuées.

Ceci confirme donc bien la forme approximative de tôle ondulée, se déplaçant normalement aux ondulations, que nous avons été amenés à donner à la surface d'onde.

Il devrait par conséquent, être possible de mesurer la direction des vents d'après les orientations des dents de scie des traînées, et la position de l'étoile observée.

II. MÉTHODE DE SONDAGE OPTIQUE DE L'ATMOSPHÈRE A PARTIR DU SOL. — L'étude des phénomènes précédents a conduit les Auteurs à mettre au point une méthode de

sondage des vents en altitude à partir du sol.

Lorsqu'on observe avec une l'inette, le Soleil par exemple par projection sur un écran, on constate que le bord de cet astre, est découpé par une série de petites ondulations que nous appelons concamérations. Ces concamérations se déplacent en général d'un mouvement d'ensemble dans une direction déterminée en se déformant constamment, et il arrive qu'on observe plusieurs systèmes de concamérations se déplaçant dans des directions totalement différentes.

De plus, la mesure du tirage de l'oculaire, entre la mise au point sur l'infini et la mise au point sur les concamérations permet de calculer la hauteur de la couche perturbante.

On peut donc avec une lunette, à partir du sol, déterminer

la direction et l'altitude des vents.

Cette méthode a été vérifiée expérimentalement par comparaison avec les radio-sondages effectués quotidiennement à la base météorologique de Bordeaux-Mérignac. L'accord parfait a en général été constaté. Des divergences anormales pour certains sondages, sont dues au fait que le vent avait changé de direction entre 6 h du matin (radio-sondage), et 12 h (sondage optique).

Actuellement se poursuit une étude sur la structure et la vitesse de déplacement des concamérations. Une sonde optique prototype est en voie d'installation à la base météoro-

logique de Bordeaux-Mérignac.

DANJON et COUDER, Lunettes et Télescopes.

J. Rosch, G. Bruch et J. Clastre, Etude de l'agitation atmosphérique par mesures stéréoscopiques de trainées d'étoiles (J. de Physique, 1945, n° 12, série VIII, 6, p. 27 S).

G. BRUCH et J. CLASTRE, Méthodes optiques de sondage de l'atmosphère à partir du sol. Applications météorologiques

(C. R. Acad. Sc., 1946, 223, p. 917-918).

VENTOSA, La direction des vents supérieurs déterminés par les ondulations du bord des astres (Ciel et Terre, 1890-1891, 11, p. 25-33; 1894-1895, 15, p. 513-514).

VENTOSA, La direction des vents supérieurs (C. R. du Congrès

de l'atmosphère d'Anvers).

VENTOSA, La direction des vents supérieurs et la scintillation (Ciel et Terre, 1899-1900, 20).

#### Photomètre à plages quasi ponctuelles. Application à la mesure photométrique des plages planétaires;

par MM. G. BRUCH et J. CLASTRE.

La photométrie des plages quasi ponctuelles (diamètre apparent de 1 à 15') présente de grandes difficultées pratiques

et physiologiques [1, 2].

Pour la photométrie des plages de planètes (Mars tout particulièrement) les auteurs ont expérimenté le dispositif suivant. Dans le plan focal de l'objectif d'une lunette astronomique, où se forme l'image de la planète étudiée, on déplace une petite plage à éclat variable, ayant un diamètre apparent du même ordre de grandeur que les détails moyens à photométrer, et l'on feit varier son éclat de manière à la « fondre » sur la plage à mesurer.

Pratiquement cette plage à éclat variable est réalisée très simplement par l'extrémité d'une baguette de verre dont on effile le bout, qui est ensuite brisé comme il le faut avec des brucelles. Cette baguette est fichée dans un support emmanché rigidement sur un tube fixé à la lunette. Une petite lampe placée dans le tube face à la tige de verre, permet

d'éclairer la plage. Sur l'appareil expérimental, on faisait varier l'équilibrage d'un pont pour égaliser les brillances par variation de la température de la lampe. Cette lampe, et le rhéostat à la portée de l'observateur se trouvant dans une même branche du pont.

Si la pointe a été convenablement fabriquée, la zone brillante se trouve localisée, d'un part dans l'étranglement de la baguette de verre à l'endroit de l'étiré (on l'élimine par un vernis adéquat ou par tout autre artifice), d'autre part à

l'extrémité même de la pointe.

Méthode d'étalonnage, étalonnage et précision. — L'étude du photomètre a été réalisée au laboratoire. On a monté le photomètre sur un viseur, pointant les différentes plages d'un sensitomètre de Parkhurt et Jourdan modifié, dont la brillance varie suivant une loi connue.

Les plages du sensitomètre étaient observées sous un diamètre apparent d'environ 50', et la pointe sous un diamètre d'environ 10'. Un observateur exécutait des séries de mesures avec l'appareil ainsi monté, en utilisant un écran Wratten vert n° 58.

Pour chaque série de mesures, on déterminait la valeur

moyenne ainsi que l'erreur probable commise.

De ces valeurs on tire: la courbe d'étaionnage de la pointe, pour un observateur et dans certaines conditions fixées; la précision moyenne sur la mesure pour l'observateur considéré et dans les conditions données.

De la discussion de ces mesures ffectuées au laboratoire, il ressort que : on peut espérer séparer deux plages dont

le rapport des brillances est

$$\frac{b_n}{b_{n-1}}=1,11.$$

Utilisation. — L'observation planétaire est essentiellement un problème de photométrie, ainsi que le souligne A.Danjon [3] Or jusqu'à ce jour les méthodes qui furent utilisées pour ce genre de recherches sur les planètes ont toujours été subjectives [4, 5, 6, 7].

L'appareil présenté par les auteurs permet au contraire de procéder à de véritables pointés photométriques, tota-

lement impersonnels, et pouvant donner prise au calcul.

Sur Mars, un double programme est en visagé par les auteurs pour les futures oppositions de la planète:

- Détermination différentielle, à chaque observation de la brillance relative des divers objets de la planète.
- Détermination absolue de la variation, pendant une même opposition, ou entre différentes oppositions, de la brillance des divers objets (calottes par exemple).
- [1] Y. LE GRAND, Photométrie des sources quasi ponctuelles. (C. R. A. S., 1939, **208**, p. 1845).
- [2] Y. LE GRAND, La vision nocturne (Revue d'Optique, 1942, 21, p. 71).

[3] B. S. A. F., 1921.

[4] Lowell, Mars and its canals, 1906.

[5] Pickerong, Monthly reports on Mars.

[6] FOURNIER, Observations des surfaces planétaires (Publications des Observatoires Jarry-Desloges.

[7] DE VAUCOULEURS, Etude physique de la planète Mars (Annales de l'Observatoire du Houga, 1942.

#### SÉANCE DU 31 MAI 1947.

Les communications suivantes ont été présentées :

1. Théorie thermodynamique de la diffusion de la lumière et structure de la raie Rayleigh, par M. F. VALENTIN.

2. Présentation d'une chambre à grand champ et grande luminosité pour la photographie des météores, par M. J. Rösch.

#### 1. — Théorie thermodynamique de la diffusion de la lumière et structure de la raie Rayleigh;

par F. VALENTIN.

I. Théorie thermodynamique de la diffusion de la lumière. — On divise le fluide en petits éléments de volume  $\Delta V$  où les électrons des molécules vibrent en phase. Si la constante diélectrique  $\varepsilon$  varie de  $\Delta \varepsilon$ , l'amplitude de la vibration lumineuse diffusée est proportionnelle à  $\Delta \varepsilon$ .  $\Delta V$ .

Si l'on admet que les fluctuations de constante diélectrique se font au hasard, il n'y a aucune relation de phase entre les vibrations diffusées en lumière incidente naturelle. On

trouve pour la constante de Lord Rayleigh

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \, \overline{\Delta \varepsilon^2},$$

Δε étant lié à la variation Δρ de la densité par la relation

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon - \tau} = \frac{\Delta \rho}{\rho} \cdot \tag{1}$$

La constante R s'écrit alors (en posant  $\varepsilon = \mu^2$ )

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\mu^2 - r)^3 \overline{\left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)^2}.$$

A partir de la théorie des fluctuations on trouve

$$\overline{\left(\frac{\Delta \varrho}{\varrho}\right)^2} = k T \beta_T,$$

 $\beta \, r = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$  étant le coefficient de compressibilité isotherme). En définitive

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\mu^2 - \tau)^2 k T \beta_T.$$

II. Structure de la raie Rayleigh. — L'expérience montre que dans les liquides la partie complètement polarisée de la raie Rayleigh est un triplet : la composante centrale a même fréquence que la raie excitatrice, les composantes latérales équidistantes ont même intensité. Leur écart avec la composante centrale s'explique parfaitement par un effet Doppler lors de la réflexion de l'onde incidente sur des ondes thermiques se déplaçant à la vitesse du son (L. Brillouin).

Pour calculer l'intensité des composantes latérales, il suffit donc de calculer, dans les fluctuations de densité, la part qui revient au processus adiabatique, c'est-à-dire

au passage des ondes thermiques.

Pour une telle onde élastique on a la relation

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = -\frac{\Delta \nu}{\nu} = \beta_S \, \Delta p,$$

 $\left[\beta_S = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S \text{ étant le coefficient de compressibilité adiabatique.}\right]$ 

D'autre part, l'énergie par unité de volume d'une onde sinusoïdale est liée au carré moyen de la fluctuation de pression par

 $U=\beta_S \overline{\Delta p^2}$ .

En écrivant enfin que l'énergie moyenne  $\overline{U}$  de l'onde est égale à kT (2 degrés de liberté) on trouve la relation

$$\overline{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} = k T \beta_{\mathcal{S}}.$$

La constante de Lord Rayleigh relative au doublet Brillouin vaut donc

$$R_1 = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 k T \beta_S.$$

Celle relative à la composante centrale vaut donc par différence

$$R_2 = R - R_1 = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\mu^2 - \tau)^2 k T(\beta_T - \beta_S).$$

On en déduit le rapport des intensités des composantes du triplet

 $\frac{R_2}{R_1} = \frac{\beta_T - \beta_S}{\beta_S} = \frac{C_p - C_o}{C_o},$ 

puisque l'on a

$$\frac{\beta_T}{\beta_S} = \gamma = \frac{C_p}{C_v},$$

 $C_{\rho}$  et  $C_{\phi}$  désignant les chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant.

III. Théorie de Gross [2]. — La théorie ci-dessus rappelée a l'inconvénient de ne pas expliquer l'origine de la composante centrale.

Landau et Placzek ont repris la théorie des fluctuations de densité dans un liquide. Dans le sommaire de leurs travaux théoriques seul publié jusqu'ici, on trouve la relation

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{C_p - C_v}{C_v}$$

entre les intensités de la composante centrale et des composantes latérales du triplet. Ces auteurs n'indiquant pas le déteil de leurs calculs, c'est d'un mémoire postérieur de Gross qui aboutit à la même conclusion que nous avons tiré ce qui suit:

Reprenons la constante de Lord Rayleigh

$$R = \frac{\pi^2}{2 \lambda^4} \overline{\Delta \epsilon^2}.$$

Prenons comme variables le volume et la température

$$\Delta \varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{v} \Delta T + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{T} \Delta v$$

et comme  $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_v$  est petit devant  $C\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ ,  $\Delta \varepsilon$  se réduit à

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T \Delta v \qquad \text{où} \quad \frac{\Delta \varepsilon^2}{\Delta \varepsilon^2} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)^2 \overline{\Delta v^2}.$$

Introduisons comme nouvelles variables indépendantes la pression p et l'entropie S. Nous obtenons

$$\Delta v = \left(\frac{\partial v}{\partial \mathbf{p}}\right)_{S} \Delta p + \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_{p} \Delta S$$

et comme les fluctuations de pression et d'entropie sont indépendantes, on a

$$\overline{\Delta p.\Delta S} = 0$$
,

donc

$$\overline{\Delta v^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S^2 \overline{\Delta p^2} + \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_n^2 \overline{\Delta S^2}.$$

On trouve enfin

$$R = rac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(rac{\partial arepsilon}{\partial v}
ight)_T^2 \left[ \left(rac{\partial oldsymbol{v}}{\partial oldsymbol{p}}
ight)_S^2 \overline{\Delta p^2} + \left(rac{\partial oldsymbol{v}}{\partial S}
ight)^2 \overline{\Delta S^2} 
ight] = R_1 + R_2$$

avec

$$egin{aligned} R_1 &= rac{\pi^2}{2\,\lambda^4} igg(rac{\partialarphi}{\partial v}igg)_T^2 igg(rac{\partialarphi}{\partial p}igg)_S^2 \overline{\Delta p^2}, \ R_2 &= rac{\pi^2}{2\,\lambda^4} igg(rac{\partialarphi}{\partial arphi}igg)_T^2 igg(rac{\partialarphi}{\partial S}igg)_T^2 ar{\Delta S^2}. \end{aligned}$$

Nous séparens ainsi la lumière diffusée en deux termes qui proviennent de deux sortes de fluctuations :

 $R_1$  est relatif aux fluctuations adiabatiques de pression (à entropie constante). Ces fluctuations de pression se trans-

mettent dans les liquides avec la vitesse du son : R1 donne donc l'intensité du doublet Brillouin.

Re est relatif aux fluctuations d'entropie à pression constante. Ces fluctuations sont liées aux échanges de chaleur, c'està-dire à la conduction thermique au sein du liquide. Elles sont donc beaucoup plus lentes que les précédentes et donnent naissance (si on leur applique le même procédé de calcul) par effet Doppler à deux composantes très voisines pratiquement confondues avec la fréquence excitatrice.

Effectuons le calcul de  $R_1$  et  $R_2$ . On obtient facilement

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{\mathcal{S}} = \frac{C_v}{C_p} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T}, \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_{p} = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p}.$$

Tenant compte de

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial T} \right)_p^2 \left( \frac{\partial p}{\partial \mathbf{v}} \right)_T$$

et des résultats de la théorie des fluctuations

$$\overline{\Delta p^2} = -k T \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_S, \qquad \overline{\Delta S^2} = k C_p,$$

si l'on introduit le coefficient de compressibilité isotherme

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

on obtient

$$\begin{split} R_1 &= \frac{\pi^2}{2\,\lambda^4} \, vk \, T \beta_T \, \frac{C_v}{C_p} \bigg( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \bigg)_T^2, \\ R_2 &= \frac{\pi^2}{2\,\lambda^4} \, vk \, T \beta_T \, \frac{C_p - \, C_v}{C_p} \bigg( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \bigg)_T^2, \end{split}$$

ce qui conduit bien à la valeur  $\frac{C_p-C_v}{C_o}$  pour le rapport des intensités de la composante centrale et des composantes latérales.

IV. Conclusions. — La théorie de Gross a l'avantage sur les précédentes d'expliquer l'existence de la composante centrale du triplet Rayleigh. Elle conduit évidemment au même résultat que les précédentes, du fait qu'elle considère que les fluctuations sont dues à deux causes indépendantes dont l'une est un phénomène adiabatique.

Ce rapport entre les composantes du triplet est assezi bien vérifié pour un certain nombre de liquides [3] comme la toluène. Pour l'eau, au voisinage de 4º, où les deux chaleurs spécifiques sont très voisines on trouve effectivement une raie centrale d'intensité insignifiante. Dans ce cas on peut dire que l'expérience prouve l'existence des fluctuations d'entropie de la même manière que les composantes du doublet prouvent l'existence des ondes thermiques de Debye dans les

- ROCARD, Annales de Physique, 1928, 10, p. 116. GROSS, Acta physicochimica U. R. S. S., 1945, 20, p. 459 BIRUS, Physik. Zeit., 1938, 39, p. 80.

### SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Reconnue comme Établissement d'utilité publique par décret du 15 janvier 1881.

44, RUE DE RENNES, PARIS (VIº).

COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE.

#### SÉANCE DU 21 NOVEMBRE 1947.

Présidence de M. BAUER.

Aucune observation n'étant présentée au sujet des communications faites à la précédente séance, le procès-verbal de la séance du 26 juin est adopté.

M. le Président fait part à la Société des décès de M. Ch. Marie, Président d'honneur de la Société de Chimie Physique, et de M. Lecomte pu Nouv de l'Institut Pasteur, et adresse aux familles les condoléances de la Société.

Les demandes d'admissions suivantes sont présentées sur lesquelles il est statué de suite.

Sont admis comme Membres de la Société française de Physique :

- M<sup>ne</sup> Corsi (Ada), Docteur ès sciences physiques, Professeur agrégée au Lycée italien de Paris, 37, rue des Marguettes, Paris (12°), présentée par MM. A. Occhialini et M. Haïssinsky.
- MM. Coche (André, Licencié ès sciences, attaché au C.N.R.S. 44, boulevard Diderot, Paris (126), présenté par M<sup>mo</sup> Joliot-Curie et M. M. Haïssinsky.
  - Descarsin (Maurice), Ingénieur en chef du Département Radio de la Compagnie des Lampes, 38, avenue Théophile-Gautier, Paris (16°), présenté par la Compagnie des Lampes et son Directeur, M. Monnier.
  - Majon (John Keene), B. S., M. S. Yale University, au Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France, présenté par M. F. Joliot et P. Savel.
  - Rtou (Michel), Licencié ès sciences, Stagiaire au C.N.R.S., 14, rue de la Croix-Faubin, Paris (11°). présenté par M™ Joliot-Curie et M. M. Haissinsky.
  - VERAIN (André-Louis), Docteur en médecine, licencié ès sciences physiques, au Laboratoire de Physique de la Faculté de Médecine d'Alger, présenté par MM. L. Vérain et M<sup>11</sup> Couillaud.
  - WAGUET (Philippe), Chef de la Section de Recherches de la Compagnie des Lampes, 156, boulevard Haussmann, Paris (8°), présenté par la Compagnie des Lampes et son Directeur, M. M. Monnier.
  - Guimiot (Henri), Professeur au Lycée Louis le Grand, 123, rue Saint-Jacques, Paris (5°), présenté par MM. Guéraud et Rumeau.

M. le Secrétaire général a reçu de M<sup>me</sup> A. Dobry-Duclaux une lettre le priant de bien youloir communiquer aux Membres de la Société, l'avis suivant :

#### CONGRÈS INTERNATIONAL DE RHÉOLOGIE (Viscosité, Plasticité).

Il sera organisé un Congrès international de Rhéologie à Scheveningen (Hollande) du 21 au 24 septembre 1948.

Le programme prévoit des exposés généraux et sections spéciales (théories et expériences, applications industrielles problèmes biologiques). La plasticité des corps cristallisés et les problèmes rhéologiques en géophysique sont exclus.

Les personnes désireuses de faire des communications au Congrès sont priées d'envoyer le texte de leur exposé avant le 1ex mai 1948, afin que toutes les communications soient imprimées et envoyées aux participants au moins un mois d'avance.

Le Secrétaire général, Dr R. Houwink. Rubber Stichting, Julianalaan 134, Delft (Hollande).

Pour renseignements s'adresser à M<sup>mo</sup> A. Dobry-Duclaux Institut de Biologe, 13, rue Pierre-Curie, Paris (5°), Tél.: Odé 16-40.

Deux communications ont été présentées :

- 1. Revue d'ensemble sur les méthodes de mesures des moments magnétiques nucléaires, par M. J. Thirion.
- 2. Sur la résolution à la cuve électrolytique de certaines équations aux dérivées partielles du second ordre, par M. Musson-Genon.

#### La mesure des moments magnétiques nucléaires: par M. J. Thirion.

Les moments magnétiques nucléaires, malgré leur petitesse (environ 1/2000° de celui des atomes) sont connus avec une précision étonnante, peu commune dans le domaine de l'étude des noyaux. Les premières mesures sont dues à la spectroscopie grâce à la connaissance des lignes de « structure hyperfine ». Puis, il y a dix ans, Rabi et ses collaborateurs inauguraient leur méthode utilisant les « jets moléculaires ». Cette technique subtile parvient à mettre en évidence des changements d'orientation, dans un champ magnétique, de ces petits dipôles que sont les noyaux; les transitions sont provoquées par un champ magnétique oscillant de fréquence réglable. C'est ainsi que, même le moment magnétique du neutron, a pu être mesuré; pareillement, le moment quadripolaire du deutéron.

Récemment, deux méthodes nouvelles arrivent à mettre en évidence les mêmes changements d'orientation que les expériences de Rabi. L'une (Purcell, Torrey, Pound, Phys Rev., janvier 1946) se base sur l'étude de l' « absorption de résonance » d'ondes électromagnétiques de haute fréquence par une substance placée dans une cavité résonante soumise à un champ magnétique. L'autre est la méthode de l' « induction nucléaire » de F. Bloch (Phys. Rev., octobre 1946) L'ensemble des « aimants nucléaires » s'oriente dans un champ magnétique pour donner un phénomène global macroscopique, de polarisation magnétique; un champ magnétique oscillant, de haute fréquence, provoque, à la résonance, un mouvement de précession du moment nucléaire résultant. Ce mouvement induit une force électrometrice dans une bobine convenablement placéc. Le moment nucléaire macroscopique est une résultante entre les tendances magné tiques d'orientation et l'agitation thermique désordonnée; cette résultante, pour s'établir, nécessite un temps dit « temps de relaxation » qui dépend de facteurs dont l'étude est une

#### Sur la résolution à la cuve électrolytique de cartaines équations aux dérivées partielles du second ordre;

branche nouvelle de la physique.

par M. Musson-Genon.

Cette méthode expérimentale de calcul bien connue pour la résolution des fonctions laplaciennes est étendue, grâce à des approximations successives (dans certains problèmes) et à l'emploi d'un fond de cuve convenablement modelé, à la résolution d'équations aux dérivées partielles du second ordre à deux variables, linéaires ou non.

On peut citer, en particulier, l'étude de la répartition :

- Du potentiel dans les tubes à vide, compte tenu de la charge d'espace;
- Du couple de torsion dans une barre de révolution soumise à la torsion;
- Du champ électromagnétique dans les cavités de révolution en hyperfréquence;
- Du champ magnétique à lignes de flux planes en électrotechnique, compte tenu des bobinages.

#### AVIS

La séance du 21 novembre 1947 est la première de l'Exercice 1947-1948 (année 1948). Un grand nombre de Sociétaires n'ont pas encore acquitté leur cotisation 1947. Le Trésorier les prie instamment de lui faire parvenir le montant de cet arriéré auquel pourra être joint dès maintenant la cotisation 1948.

Il est rappelé que depuis 1947, la cotisation annuelle est de :

300 f pour Paris, la Seine et Seine-et-Oise;

250 f pour les Départements et les Colonies;

400 f pour l'Étranger.

Le paiement peut être fait, soit directement :

- à M. G. Yvon, Trésorier de la Société, 26, rue Berthollet,
- à Arcueil (Seine), soit par l'intermédiaire de :
- M. J. Hulot, Agent général de la Société, 8, rue Daguerre, Paris (14°).

Les mendats ou virements postaux peuvent être adressés au compte : Société française de Physique, nº 227-92, Paris,

#### SECTION STRASBOURG.

#### SÉANCES DU 31 MAI.

L'amphithéâtre Pierre Weiss, reconstruit, a été inauguré et les séances du groupe Strasbourg de la Société de Physique sont reprises.

- A cette occasion, les conférences et communications suivantes ont été présentées, à 10 h et à 15 h.
- 1. Le chauffage par induction des substances ferromagnétiques, conférence de M. G. RIBAUD.
- 2. L'écoulement des métaux solides, conférence du Professeur E. N. de C. Andrade, F. R. S. de l'Université de Londres.
- 3. Le mécanisme de la rotation dans les phénomènes magnétiques, communication de M. Ch. Guillaud, Maître de Recherches au C. N. R. S.

### 3. — Le mécanisme de la rotation dans les phénomènes magnétiques:

par M. Charles Guillaud, Maître de Recherches au C. N. R. S.

I. AIMANTATION INITIALE (étude faite en collaboration avec M. Bertrand). — Jusqu'à présent, malgré de très nombreux résultats expérimentaux sur l'aimantation initiale, il n'avait pas été possible de séparer les mécanismes élémentaires de l'aimantation, car on s'était adressé à des substances où pouvaient entrer en jeu aussi bien des rotations que les déplacements de paroi (paroi à 90° et paroi à 180°). C'est pourquoi, pour bien préciser ces mécanismes, nous avons effectué une étude sur un cristal unique d'un ferromagnétique ne possédant qu'un seul axe de facile aimantation.

Nous avons préparé à cet effet un monocristal du composé défini Mn<sup>2</sup>Sb. Nous avons déjà montré que ce monocristal [¹ avait comme seul axe de facile aimantation, jusqu'à — 34° C (température à laquelle il y a permutation des axes de facile et difficile aimantation), l'axe quaternaire du fait même de l'énergie magnétocristalline tous les I, auront comme direction l'axe de facile aimantation, l'énergie de tension étant négligeable, les seules parois existantes seront donc des parois à 180°.

En faisant l'étude de l'aimantation initiale suivant l'axe quaternaire et suivant une direction perpendiculaire à cel axe, et cela jusqu'à des températures de — 80° C par exemple pour encadrer la température de permutation des axes nous n'aurons à faire qu'à des déplacements de paroi à 180° d'une part, et à des rotations d'autre part.

Ces recherches ont été effectuées au magnétomètre sur un cristal unique ayant la forme d'un ellipsoïde. A cause du l'importance du champ démagnétisant, l'étalonnage a été réalisé en partant d'un ellipsoïde de fer ayant les mêmes dimensions que l'ellipsoïde à étudier; les ceractéristiques magnétiques de ce fer avaient été au préalable déterminées par une méthode balistique. Le changement d'axe a permis l'étude de l'aimantation initiale, suivant l'axe de facile et difficile aimantation avec le même coefficient de forme. Nous n'entrerons pas ici dans le détail de la technique des mesures qui fera l'objet d'une communication particulière plus complète Nous ne donnerons que les résultats dans le cas où le champ est perpendiculaire à l'axe de facile aimantation, et où par conséquent, n'interviennent que des rotations.

Nous avons déterminé les valeurs de a et de b de la loi de Rayleigh, loi qui s'est trouvée vérifiée dans nos expériences

<sup>[1]</sup> Charles Guillaud, Thèse, Strasbourg, 1943.

ainsi que les valeurs de l'aimantation spontanée I, des coefficients K de l'énergie magnétocristalline dans l'intervalle de température — 80 + 16° C. Cette énergie magnétocristalline est, dans ce système quadratique, donnée par la relation:

$$F_K = K_0 + K_1(1-\gamma^2) + K_3(1-\gamma^2)^2 + K_3\alpha^2\beta^2 + \dots,$$

α,-β,  $\gamma$  étant les cosinus directeurs du vecteur aimantation par rapport aux axes du cristal pris comme axes de coor-

En l'absence de champ extérieur, I est dirigé suivant l'axe de facile aimantation. Lorsqu'on applique un champ H, perpendiculaire à cet axe, I, tourne d'un angle o. L'aimantation mesurée suivant la direction de H est

$$I = I_s \sin \varphi$$
.

En écrivant que la direction de l'aimantation est alors celle pour laquelle l'énergie libre est minimum, on trouve

$$a = \frac{I_{\lambda}^{*}}{2h}$$
.

Le tableau ci-dessous donne différentes valeurs calculées et expérimentales de z:

	1,	U
to C.,	2 K,	expérimenta
	0,09	0,08
-IO	0,09	0,08
- í	0,09	0,08
- 1	$\odot$ , II	0.11
-10	0,12	0,12
— Ifi	0,14	0,16
-22	0,19	0,24
—26	0.38	0.53
-32	0.50	0.75

Tevant compte des grandes difficultés expérimentales nous pouvons dire que cette vérification est satisfaisante et que le mécanisme de la rotation est justifié. Nous complèterons ces résultats par ceux obtenus lorsque le champ est parallèle à l'axe de facile aimantation et où n'intervient que le mécanisme du déplacement de paroi à 1900, mécanisme que nous discuterons.

II. Champs coercitif des poudrés. — Nous avons déjà mis en évidence [1] la très grande valeur du champ coercitif de l'alliage MnBi réduit en poudre (10 000 oersteds), alors que l'alliage massif ne possède qu'un champ coercitif négligeable. Nous avons constaté ce même phénomène sur d'autres poudres ferromagnétiques. On ne peut justifier ce champ coercitif par les tensions internes qui conduisent à la formule bien connue

$$H = \frac{3}{2} \frac{\lambda \sigma}{I_*}$$

et qui donne des H, ne dépassant pas 900 oersteds. Le champ coercitif des poudres peut être expliqué par le fait que chaque grain a les dimensions d'un domaine élémentaire ou de quelques domaines élémentaires et que des deux processus d'aimantation : rotation, déplacement de parois le processus rotation a un rôle prépondérant. Pour que les rotations jouent seules, il faut en effet qu'il n'y ait pas de paroi -- ce qui a lieu si le grain est un seul domaine élémentaire, — ou qu'après avoir été aimanté il n'existe plus dans le grain de germe permettant la réapparition d'une paroi.

En fait, la notion de paroi qui semble être justifiée par l'étude des propriétés magnétiques des cristaux de dimensions macroscopiques, ne paraît pas devoir être conservée dans le cas de grains microscopiques. En effet, l'épaisseur d'une paroi peut être supérieure aux dimensions des grains.

1 Charles Guillaud, Thèse, Strasbourg, 1943.

Il est alors facile, en admettant les hypothèses précédentes, justifiées par les faits expérimentaux, de déterminer la valeur du champ coercitif. En effet, pour faire tourner I, il faudra fournir une certaine énergie pour vaincre l'énergie magnétocristalline, l'énergie de tension et enfin celle due au fait que le coefficient du champ démagnétisant de forme n'est pas nécessairement le même dans toutes les directions. Suivant les cas particuliers l'une ou l'autre de ces énergies peut être prépondérante, par exemple si les énergies magnétocristalline ou de tension sont négligeables ou faibles devant celle provenant de la forme du grain, c'est cette pernière qui imposera la valeur du champ coercitif.

Dans le cas particulier de l'alliage MnBi c'est l'énergie magnétocristalline qui est prépondérante. En effet, celle-ci est de l'ordre de 107 ergs : cm3. Le système étant hexagonal, l'axe de facile aimantation à la température ordinaire étant l'axe sénaire, l'énergie magnétocristalline se met sur la forme

$$F_K = K_0 + K_1 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi + \dots,$$

φ étant l'angle du champ avec le vecteur aimantation. Si nous envisageons un grain polarisé, sous l'influence d'un champ H le vecteur  $\overline{I}_s$  tourne d'un angle  $\varphi$  tel que

$$HI_s \sin \varphi = 2 K_1 \sin \varphi \cos \varphi + 4 K_2 \sin^3 \varphi \cos \varphi.$$

La substance sera désaimantée quand  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  ce qui se produira dès que le champ H atteindra sa valeur maximum dans l'intervalle o —  $\frac{\pi}{2}$ 

$$H_{\text{max}} = \frac{2}{I_{\text{N}}} (K_1 \cos \varphi + 2 K_2 \sin^3 \varphi \cos \varphi)_{\text{max}}.$$

Le champ maximum donnera la valeur du champ coercitif cherché, d'où:

$$H_{c} = 0.5 \frac{1}{4} \frac{1}{I_{s,a}} \frac{(K_{c} - 2K_{c})^{\frac{1}{2}}}{K_{c}^{\frac{1}{2}}}$$

Au lieu de raisonner sur les couples, on aurait pu utiliser la notion d'énergie libre, dont le minimum détermine la position

Prenons pour K1 et K2 les valeurs que nous avons déterminées. A la température ordinaire (20° C).

$$K = 9.0.10^{6} \text{ ergs} : \text{cm}^{3},$$
  
 $K_{2} = 2.5.10^{6}$  » .

La valeur du champ coercitif déduit de ce mécanisme

$$H_c \#$$
 20000 ærsteds.

Nous trouvons une valeur inférieure; mais cela est dû au fait que le processus de déplacement de paroi joue encore dans certains grains, comme nous l'indique le cycle d'hystérèse, mais la courbe donnant He en fonction de la grosseur des grains montre bien que nous sommes encore loin expérimentalement du H. maximum, tous les grains n'ayant pas une finesse suffisante.

#### SÉANCE DU 31 MAI 1947.

Les communications suivantes ont été présentées à 10 h

1. Le Centre d'études de Physique macromoléculaire, par M. Ch. SADRON.

- 2. Tour d'horizon sur les recherches de Physique à Strasbourg au point de vue théorique, par M. J. Yvon.
  - 3. Quelques problèmes de magnétisme, par M. G. Foex.
- 4. Travaux relatifs au rayonnement cosmique à l'Institut de Physique de Strasbourg, par M. S. Gorodetzky.
- 5. Projets d'étude du ferromagnétisme et du corps solide, par M. R. Forrer.

#### 1. - Quelques problèmes de magnétisme:

par M. G. Foëx.

Dans le cas des métaux de la famille du fer l'interprétation du moment atomique, déduit de la saturation, repose sur des hypothèses très particulières, variant d'un métal à l'autre et, dans l'ensemble, peu satisfaisantes. Il en est de même pour la constante de Curie observée dans la région paramagnétique.

Quelques résultats expérimentaux récents, relatifs aux azotures de fer, apportent une contribution à la solution de ces deux questions en permettant d'écarter plusieurs hypothèses.

1º Guillaud et Creveaux [1] ont mesuré avec beaucoup de soin l'aimantation à saturation de l'azoture Fe<sub>4</sub>N. Ce corps cristallise dans le réseau du cube à faces centrées; la distance entre les atomes de fer les plus rapprochés y est voisine de 2,67 Å. Le fer α possède un réseau cubique centré dans lequel la distance entre les voisins les plus proches est 2,48 Å.

Malgré ces différences de structures et de distances. le moment de l'atome de fer possède exactement la même valeur, 11,00 magnétons de Weiss, dans les deux substances.

Le moment atomique prévu pour le fer, d'après la répartition des électrons entre les bandes, est voisinde 14 magnétons. D'après Néel [2] le déficit observé de 3 magnétons pourrait être dû à une disposition antiparallèle des moments des ions  $d^8$  et  $d^7$  dont les couches magnétiques sont très voisines.

Les ions  $d^a$ , plus petits, possèdent des couches magnétiques plus écartées et peuvent, par suite, s'orienter avec leurs moments parallèles. Cette ingénieuse explication, valable pour le fer, ne l'est plus pour l'azoture où les distances sont suffisantes pour donner naissance, dans tous les cas, à une orientation parallèle des moments.

Galperin [3] a repris l'idée de Néel sous une forme un peu différente et l'a généralisée en l'appliquant aux trois métaux : nickel, cobalt, fer. Il est parvenu à exprimer l'écart entre le moment admis pour chaque atome (1 magnéton de Bohr pour le nickel, 2 pour le cobalt, 3 pour le fer) et le moment observé (0,60; 1,7 et 2,2) en fonction de la distance entre couches magnétiques. Le moment observé doit croître avec cette distance.

Il est difficile, dans ce système d'explication, de comprendre comment les atomes de fer peuvent avoir le même moment dans l'azoture et dans le métal alors que leurs distances sont très différentes dans les deux cas.

2º L'azoture Fc<sup>2</sup>N est paramagnétique; son point de Curie est situé un peu au-dessous de o° C. J'en ai étudié trois échantillons préparés par Hilpert; pour tous les trois j'ai trouvé une constante de Curie 0,0275 identique à celle qui a été déterminée par plusieurs auteurs sur le fer pur, entre 800 et 900° C.

L'identité des moments du fer dans le métal et ses azotures se manifeste donc encore à l'état paramagnétique.

Néel [4] a montré que, si la constante n du champ moléculaire de Weiss varie avec la température, la constante de Curie observée perd toute signification simple. La constante de Curie vraie  $C^0$  que posséderait la substance si elle était à l'état de gaz parfait, est reliée à la constante de Curie apparente C observée sur le métal, par l'équation

$$C_0 = \frac{C}{1 + \lambda \theta}$$

dans laquelle  $\theta$  désigne le point de Curie et  $\lambda$  un coefficient à l'aide duquel on exprime la variation de n avec la température sous la forme

$$n = n_0(1 + \lambda T).$$

En admettant que le moment du fer soit le même dans le métal et dans Fe<sup>2</sup>N, ces deux substances devraient avoir des constantes de Curie C différentes, puisque leurs  $\theta$  sont voisins de 1050° et de 270° K. Il n'existe en effet aucune raison de penser que  $\lambda$  varie précisément en raison inverse de  $\theta$ .

L'identité observée des constantes de Curie apparentes rend peu vraisemblable l'hypothèse de départ, c'est-à-dire une variation notable de n avec la température.

[1] C. R. Acad. Sc., 1946, 222, p. 1170.

[2] Le magnétisme (Réunions de Strasbourg en 1939, t. 2, p. 114. [3] C. R. de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., 1946,

52, p. 211. [4] Loc. cit., p. 92.

### 2. — Revue sur la notion quantique de mélange:

par M. J. Yvon.

Un mémoire sera ultérieurement publié au Journal de Physique.

#### 3. — Activité du laboratoire de rayonnement cosmique et de physique nucléaire de l'Institut de Physique de l'Université de Strasbourg:

par S. Gorodetsky.

Il a été procédé à partir de l'année 1946 à l'installation d'un nouveau laboratoire de rayonnement cosmique et de physique nucléaire à l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

Malgré les très grandes difficultés rencontrées à l'heure actuelle par tous les physiciens en France — et aussi dans la plupart des pays étrangers — cette installation a pu, dans ses débuts tout au moins, s'effectuer d'une manière qui peut être considérée comme satisfaisante.

En ce qui concerne les appareils spécialisés, l'effort principal du laboratoire s'est tout d'abord porté sur les chambres de Wilson. Des résultats intéressants ont déjà été obtenus, en particulier en ce qui concerne la stabilité de fonctionnement, grâce à l'application des différents travailleurs du laboratoire, Combes, Michel, Müller, Postif, Mile Velette et de Vidoni, aide-technique.

L'étude des différentes méthodes de mesure de masse desmésotons a été poursuivie. Quelques premiers points acquisdans cette voie ont été présentés au Congrès des Particulesfondamenta es de Cambridge (1946) et vont paraître incessamment [1].

[1] Proc. of London Phys. Soc. (sous presse).

#### L'UNION INTERNATIONALE DE PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE :

par P. FLEURY, Secrétaire général de l'Union.

Sommaire. — État actuel et programme d'activité de l'Union, de ses Comités nationaux et de ses Commissions de travail, en particulier de la Commission internationale d'Optique (en voie d'organisation).

Propositions récentes des Commissions n° 1 (Symboles, Unités, Nomenclature), n° 2 (Notations thermodynamiques), n° 4 (Constantes physicochimiques), n° 6 (Unités d'activité radioactive).

L'Union internationale de Physique a repris, depuis quelques mois, une activité dont il paraît désirable d'informer les physiciens français.

#### ACTIVITÉ ANTÉRIEURE ET ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DE JANVIER 1947. ÉTAT ACTUEL DE L'UNION.

1. Rappelons d'abord succinctement ce qu'a fait l'Union depuis sa fondation. L'Assemblée générale constitutive s'est tenue à Paris en décembre 1923; les nations suivantes y étaient représentées : Belgique, Canada, Danemark, Espagne, États-Unis, France, Grande-Bretagne, Italie, Japon, Norvège Pays-Bas, Pologne, Suède, Suisse, Tchécoslovaquie, Union Sud-Africaine.

Ont en outre adhéré depuis lors à l'Union : Chine (1933), Finlande (1947), Mexique (1925) et Roumanie (1947).

D'après les Statuts adoptés en 1923 (et légèrement modifiés en 1931).

L'Union a pour but :

- 1º De créer et d'encourager une coopération internationale en physique;
- 2º De coordonner les efforts de préparation et de publication d'extraits de mémoires et de tables de constantes de physique;
- 3º De réaliser une entente internationale sur les questions d'unités, d'étalonnage, de nomenclature et de notations;
- (° D'aider la poursuite de recherches intéressantes. Elle peut organisér des Congrès internationaux.

L'n Comité national est constitué dans chacun des pays adhérents, comme organisme de liaison avec l'Union. Il est créé sur l'initiative, soit de son Académie nationale, soit de son Conseil national de Recherches ou d'autres institutions ou groupements d'institutions nationales similaires, soit, à défaut de ceux-ci, de son Gouvernement.

Les Comités nationaux désignent les délégués chargés de les

représenter aux Assemblées de l'Union.

L'Assemblée générale peut constituer des Commissions pour l'étude de sujets déterminés de physique. Ces Commissions présentent des rapports sur les travaux dont elles sont chargées.

L'Union a eu-pour premier Président Sir William Bragg, et pour Secrétaire général, depuis l'origine jusqu'à son assassinat dans un camp de concentration allemande (194) Henri Abraham, qui fut si longtemps aussi l'animateur de la

Société française de Physique.

L'Union a constitué en 1931 une Commission des Unités Symboles et Nomenclature dont le travail, sous la présidence de Sir Richard Glazebrook, aboutit à l'adoption, par l'Assemblée générale tenue à Londres en 1934, de Recommandations concernant les unités thermiques, électriques et magnétiques et les symboles thermodynamiques. Ces recommandations ont servi de base aux travaux de la Commission des Unités et Symboles, reconstituée récemment.

L'Union a, d'autre part, été représentée à la Commission de coordination des terminologies scientifiques créée en 1932 par l'Institut international de Coopération intellectuelle.

A l'occasion de l'Assemblée de 1934 un Congrès international fut organisé en commun par l'Union internationale de Physique et la Physical Society. Plus de 700 personnes assistèrent aux séances de travail qui furent tenues à Londres et à Cambridge. Les résumés des mémoires présentés et des discussions à leur sujet furent publiés en trois fascicules, intitulés : « Les rayons cosmiques. Transmutations. L'état solide de la matière. » (Hermann, éditeur, 1936).

L'Union participa par la suite à trois réunions d'études organisées par l'Institut international de Coopération intellectuelle et dont les comptes rendus ont été publiés par cet organisme, sous les titres suivants :

- « Les nouvelles théories de la Physique » (Varsovie, maijuin 1938. En collaboration avec la Commission polonaise de coopération intellectuelle).
- « Les déterminations physicochimiques des poids moléculaires et atomiques des gaz. » (Neuchâtel, décembre 1938, en collaboration avec l'Union internationale de Chimie).
- « Le Magnétisme » (3 volumes, Strasbourg, mai 1939, en collaboration avec le Centre national de la Recherche scientifique et l'Institut de Physique de Strasbourg).

Une dernière réunion, consacrée à « La mesure des radiations ionisantes » et organisée avec la collaboration de l'Union internationale de Biologie fut tenue à Groningue, du 30 mai au 1er juin 1939 : les rapports et comptes rendus de discussions correspondants ont disparu lors de l'invasion allemande.

2. Après l'interruption des relations scientifiques due à la guerre et la mort tragique d'Henri Abraham, le Président de l'Union, M. Siegbahn demanda en 1946 au Professeur P. P. Ewald (Belfast) et à M. Pérard (Paris-Sèvres) de remplir respectivement les fonctions de Secrétaire général et de trésorier, jusqu'à l'Assemblée générale qui s'est réunie à Paris, les 3 et 4 janvier dernier.

Cette Assemblée désigna ses Commissions de travail (voir ci-après); elle décida en outre que de « grandes commissions » consacrées aux principaux domaines de la Physique, en premier lieu à l'optique, pourraient être créées au fur et à mesure des besoins avec une assez large autonomie scientifique et administrative. Il parut possible d'éviter ainsi à la fois les inconvénients d'un manque d'organisation et ceux d'un plan général trop ambitieux ou prématuré.

Le Secrétaire général adressa un pressant appel aux représentants des divers pays pour que leurs Comités nationaux, réorganisés si besoin, prennent une part active aux travaux

de l'Union.

Le Comité exécutif fut reconstitué comme suit :

Président de l'Union : M. H. A. KRAMERS (Leyde);

Vice-Présidents: MM. C. BIALOBRZESKI (Varsovie), K. K. DARROW (New-York), Sir C. DARWIN (Teddington), P. P. EWALD (Belfast), C. J. GORTER (Leyde), J. C. JACOBSEN (Copenhague), P. Scherrer (Zurich);

Anciens Présidents : MM. R. A. MILLIKAN (Pasadena), M. Siegbahn (Stockholm);

Secrétaire général : M. P. FLEURY (Paris);

Trésorier : M. A. PÉRARD (Paris-Sèvres).

- 3. L'Union de Physique est rattachée au Conseil international des Unions scientifiques, qui a pris en 1931 la suite du « Conseil international des Recherches » créé en 1919. Le Conseil des Unions a conclu récemment avec l'U.N.E.S.C.O. (Organisation des Nations unies pour l'Éducation, la Science et la Culture), un accord en vertu duquel le premier de ces organismes assume le rôle de conseil scientifique du second, qui apporte de son côté aux diverses Unions scientifiques une aide financière importante. C'est ainsi que les crédits déjà accordés par l'U.N.E.S.C.O. à l'Union de Physique ont permis la réunion de Commissions ou de Co'loques de travail, l'attribution de subventions pour des recherches et publications de caractère international, etc.
- 4. En ce qui concerne les Comités nationaux de physique, l'appel du Professeur EWALD a été entendu : la plupart des pays adhérents ont actuellement un Comité national constitué ou en voie d'organisation. En particulier, les relations avec les physisiens des États-Unis d'Amèrique vont pouvoir être développées. Des démarches sont entreprises en vue de nouvelles adhésions (Inde, Portugal, U.R.S.S.).

Le Comité français de liaison avec l'Union internationale de Physique est actuellement ainsi constitué:

- a. Le Secrétaire perpétuel physisien (s'il y en a un) et les Membres de la Section de Physique de l'Académie des Sciences (MM. Louis de Broglie, J. Becquerel, M. Brillouin, J. Cabannes, A. Cotton, F. Joliot-Curie, G. Ribaud).
- b. Le Bureau de la Société française de Physique et quatre Membres délégués par son Conseil (M. E. Bauer, M<sup>n</sup>e Cauchois, MM. P. Fleury, A. de Gramont, P. Jacquinot, B. Lyot, J. P. Mathieu, A. Pérard, G. Yvon).
- c. Deux représentants physisiens du Centre national de la Recherche scientifique (MM. J. COULOMB et R. LUCAS).

#### TRAVAIL DES COMMISSIONS EN 1947.

5. La première en date des « grandes commissions » de l'Union de Physique, la Commission internationale d'Optique, est actuellement en voie d'organisation. Un Comité préparatoire, désigné par la dernière Assemblée générale s'est réuni du 2 au 7 juin dernier à Prague où il a reçu des Opticiens tchécoslovaques l'accueil le plus chaleureux. Étaient en outre présents des délégués belges, français, britanniques, italiens, néerlandais, polonais, suédois (les adhésions d'autres pays sont attendues). Des statuts provisoires, basés sur la coopération de « Comités nationaux d'optique », ont été adoptés; M. T. Smyth (Teddington) a été élu Président de la Commission dont le Secrétariat a été confié à la France.

Les principes de délimitation du domaine d'action de la Commission ont été posés; les contacts nécessaires seront établis avec d'autres organismes internationaux qualifiés, tels que l'Union astronomique internationale, la Commission internationale de l'Éclairage, etc.

Des sujets d'études à organiser sur un plan international, ont été choisis : l'examen préliminaire de chacun d'eux a été confié à un Comité de travail (généralement l'un des Comités nationaux), qui a accepté d'établir, après enquête, un rapport pour la prochaine réunion de la Commission.

Voici les sujets envisagés : classification des questions d'optique; unification internationale de certains vocables, symboles, conventions de signe; propriétés de l'œil intervenant dans l'emploi des instruments; étude générale des aberrations; calcul des triplets; diffraction (théories de base); étude combinée des aberrations et de la diffraction; stimulation de la production de réseaux de diffraction; qualités des émulsions et des objectifs photographiques; couches réfléchissantes et antiréfléchissantes; optique corpusculaire; optique microscopique, spectroscopique, astronomique; normalisation des dessins de pièces optiques; comparaison des méthodes de mesures, tolérances; qualité des verres d'optique.

La Commission a demandé que le Bureau de l'Union attire l'attention de l'U.N.E.S.C.O. sur l'intérêt qu'il y aurait, au point de vue du progrès de la science, et spécialement de l'optique, à faciliter les échanges de jeunes chercheurs.

En ce qui concerne la documentation, la Commission a exprimé le vœu que les Comités nationaux fassent préparer des Revues systématiques des travaux d'optique publiés pendant la guerre, ainsi que des Répertoires d'opticiens (scientifiques et constructeurs). Elle a chargé son Secrétariat de diffuser régulièrement, grâce aux documents reçus des divers pays, des circulaires d'informations rapides sur l'Optique (¹).

- 6. Un certain nombre d'autres commissions, dites *mixles*, sont communes à l'Union de Physique et à une ou plusieurs autres Unions; elles ont été formées sur la demande du Conseil international des Unions scientifiques. Chacune d'elles est
- (1) Pour plus de détails, voir les Décisions et recommandations de la Réunion de Prague, publiées par la Revue d'Optique théorique et instrumentale, 1947, t. 26, p. 307 à 312.

rattachée pour l'organisation de son travail à une « Uniomère ». Ces commissions sont actuellement les suivantes

Constantes physicochimiques : Union mère : Chimie. - Secrétaire : M. TIMMERMANS, de Bruxelles.

Rhéologie (viscosité) : Union mère : Physique; intéress aussi l'Union de Biologie. Secrétaire : M. J. M. Burgers de Delft.

Ionosphère: Union mère: Radioscience; intéresse égalemen l'Union d'astronomie. Secrétaire: Sir Ed. Appleton, d Londres.

Radiométéorologie: Union mère: Radiosciènce; intéress en outre l'Union de Géodésie géophysique. Secrétaire M. H. G. BOOKER, de Cambridge.

Le Comité exécutif du Conseil des Unions a décidé en outr (juillet 1947) la participation de représentants de l'Union de Physique aux travaux de certaines commissions d'autre Unions, concernant le « Bureau international des étalor physicochimiques », les « Grosses molécules » et la « Radie logie ». Ces représentants n'ont pas encore été désignés.

Enfin, plusieurs autres commissions: Symboles, Unité Nomenclature, Notations thermodynamiques, Unité d'activiradioactive, Rayons cosmiques, appartiennent exclusivemer à l'Union de Physique et n'ont actuellement qu'un programmelativement restreint. Certaines pourront être appelées devenir des « Commissions mixtes » ou de « grandes commisions ».

- 7. A l'occasion de la XIV° Conférence de l'Union de chimi tenue à Londres en juillet dernier, plusieurs des Commission indiquées ci-dessus ont été réunies. Les propositions suivant ont été adoptées par l'unanimité des membres présents; ell seront soumises à l'approbation des Comités nationaux.
- A. Commission des unités et symboles (MM. P. Fleury, e Paris, E. Griffiths, de Teddington, et W. J. D. Van Dijc de la Haye; Excusé : M. Pérard, de Paris.
- et Commission des notations thermodynamiques (MM. E. BAUE de Paris, J. de Boer, d'Amsterdam, Guggenheim, Reading, I. Prigogine, de Bruxelles).

Propositions

Unité de quantité de chaleur. — a. L'unité de quantité chaleur est le /oule, égal à 10° ergs.

- (N.B. Cette proposition confirme celle déjà adopte en 1934 par l'Assemblée générale de l'Union de Physiqu
- b. Il est demandé que tous les résultats d'expériences calor métriques soient exprimés en joules, et que, si les expérienc ont été faites par comparaison avec un échauffement d'eales températures extrêmes et le facteur de conversion utilisoient indiqués.
- c. Si pour une raison quelconque on ne peut éviter l'uso d'une « calorie », le facteur de conversion admis devra être indiqu
- d. Il est demandé que la Commission mixte des Constan physicochimiques du Conseil international des Unions scien fiques provoque si possible une entente entre les spécialis des mesures de précision pour qu'ils emploient les mêmes facter de conversion.

Échelle absolue des températures. — a. La Commisse approuve le principe, proposé par W. F. GIAUQUE (1) d'aplequel les températures absolues doivent être rattachées à point fixe (et non à deux).

- b. Elle propose que ce point fixe soit le triple-point de l'e
- c. Elle propose que la valeur adoptée pour ce point fixe s choisie une jois pour toutes par la Commission internation des Poids et Mesures, de jacon à concorder le mieux possiavec l'échelle centigrade actuelle.
  - (1) Nature, 1939, t. 143, p. 623 à 626.

Système pratique international d'unités (1). — a. La Commission considère qu'une tâche importante de l'Union de physique doit être (en liaison avec les autres Unions scientifiques intéressées) de demander à la Commission internationale des Poids et Mesures d'adopter pour les relations internationales, un « système pratique international d'unités ».

b. La Commission recommande à cet effet le système : mètre, kilogramme-masse, seconde, ohm absolu, degré centigrade.

c. La Commission croit nécessaire qu'un nom soit donné à l'Unité de force du système en question, c'est-à-dire à la force qui, agissant sur une masse de 1 kg, lui communique une accélération de 1 m: s². Elle approuve le nom de « newton » déjà généralement utilisé.

Diffusion des propositions. — La Commission considère comme très désirable que les résolutions précédentes soient publiées le plus tôt possible dans un journal scientifique de chaque pays; elle demande aux divers Comités nationaux de faire le nécessaire pour cette publication.

Symboles. — Les Commissions de physique précitées ont pris part à des réunions communes avec la Commission des symboles physicochimiques et de coordination des termi-

nologies scientifiques de l'Union de Chimie.

Il a été décidé que le « Report of a Joint Committee of the Chemical Society, the Faraday Society, and the Physical Society on Symbols for thermodynamical and physico-chemical quantities and Conventions relating to their use »— modifié sur un certain nombre de points au sujet desquels on s'est mis d'accord pour des propositions nouvelles— serait recommandé pour adoption aux Unions de Chimie et de Physique (2).

B. La Commission (mixte) des constantes physicochimiques (Membres physiciens: MM. E. BAUER, de Paris, Sir Ch. Darwin, de Teddington, Smith, de Washington. Excusé: M. A. Pérard) s'est réunie en même temps que les commissions apparentées de l'Union de Chimie.

Une nouvelle organisation du Bureau international des Étalons physicochimiques (Bruxelles) a été approuvée; les trois activités suivantes sont prévues : constitution d'une collection et distribution aux savants de produits purs nécessaires à leurs travaux, étude des produits organiques purs par les méthodes physicochimiques courantes, étude métrologique approfondie de quelques étalons fondamentaux.

Il a été demandé que le Bureau entreprenne en outre de

réunir et de diffuser les renseignements suivants :

a. Liste des laboratoires et des industriels fabriquant des produits purs avec l'indication des substances qu'ils sont capables de fournir, ainsi que du degré de pureté des échantillons.

b. Liste des laboratoires capables d'entreprendre l'étude et la détermination très précise des différentes constantrs physicochimiques des substances étalons.

Le Bureau des Étalons maintiendra à cet effet des liaisons permanentes avec les organismes compétents, notamment avec le Bureau of Standards de Washington, les Laboratoires nationaux britanniques, le Bureau international des Poids et Mesures, et le Secrétariat des Unions internationales de Physique et de Biologie.

La publication de rapports de MM. SWIETOSLAWSKI et TIMMERMANNS sur les méthodes de mesures physicochimiques comparatives et leur intérêt, a été approuvée. Des suggestions de M. WIBAUT (Amsterdam) sur la fixation de températures normales, de pressions normales et de longueurs d'onde normales pour certaines mesures et sur la construction d'appareils standardisés, et des propositions de M. SMITH sur l'établissement d'une échelle internationale de pH feront l'objet de rapports détaillés à la prochaine réunion de la Commission.

(1) Nous comptons publier dans un prochain article des commentaires justificatifs sur cette proposition.

(2) Le texte modifié de ce rapport sera publé prochainement.

Enfin, les textes suivants, concernant l'unité de chaleur, ont été adoptés comme projets de résolution.

- a. L'unité de quantité de chaleur est la quantité de chaleur équivalente à l'unité d'énergie, désignée sous le nom de Joule et égale à 107 ergs.
- b. Lorsque les quantités de chaleur sont déterminées avec unehaute précision, par comparaison avec la chaleur spécifique de l'eau à une certaine température T, elles seront évaluées en calories à T°. L'auteur des mesures devra indiquer dans sa publication le facteur de conversion qu'il a choisi pour lier le Joule à la calorie.
- c. Les termes précédemment employés de calories-kilogrammes et « grandes calories » seront remplacés par celui de « kilocalories ».

On notera l'accord de ces propositions avec celles de la Commission des unités reproduites plus haut.

C. Commissions de radioactivité. — Étaient présents : M. F. Jolict président; M<sup>ne</sup> Gleditsch, MM. Hevesy, Paneth, Noyes, de l'Union de Chimie; M<sup>ne</sup> I. Joliot-Curie. MM. Sizoo et Jacobsen, délégués de l'Union de Physique, Les propositions suivantes ont été adoptées à l'unanimité:

Première proposition. — Suppression de la Commission des Constantes radioactives de l'Union de Chimie, les sujets dont elle avait à se préoccuper étant du domaine de la Commission des Tables internationales de Constantes.

Deuxième proposition. — Création d'une Commission mixte des étalons et unités de radioactivité (Union internationale de Chimie et Union internationale de Physique), qui aurait pour « Union mère » l'Union de Chimie. Une des premières tâches de la Commission des étalons de radioactivité serait de proposer au Radium Standard Committee de se fusionner avec elle.

Les noms ci-dessous sont proposés pour constituer la Commission mixte des étalons de radioactivité :

Union de Chimie. — M<sup>116</sup> GLEDITSCH (Oslo), F. A. PANETH (Durham), G. HEVESY (Stockholm), G. T. SEABORD (Beykeley), F. JOLIOT (Paris), W. C. JOHNSON (Chicago).

Union de Physique. — M<sup>me</sup> Joliot-Curie (Paris), Sir Charles Darwin (Teddington), C. Jacobsen (Copenhague), G. J. Sizoo (Amsterdam), Curtiss (Washington), R. B. Evans (Massachussets).

Radium Standard Committee (les membres survivants).— Les huit membres présents de la future Commission mixte ont pris connaissance des lettres de MM. Condon et Curtiss du Bureau of Standard Washington (U. S. A.) du 18 mai 1946 (¹), de M. Sizoo (mai 1947) et de M me Joliot-Curie et MM. Debierne, Cabannes, Fleury, Garnier, Laccassagne, Strohl, du 22 avril 1947, concernant:

- a. L'unité de radioactivité;
- b. L'unité d'intensité des sources de rayons gamma.
- La Commission propose en ce qui concerne :
- a. Unité de radioactivité. De conserver pour unité en radioactivité le « Curie » en lui donnant comme définition celle qui a été consacrée par l'usage, à savoir :
- « Le Curie est la quantité d'un radioélément subissant exactement 3,700.10% transformations radioactives par seconde; valeur très voisine de celle des déterminations les plus précises du nombre de rayons « émis par 1 g de radium sans ses dérivés radioactifs. » A bréviation du Curie : Cur (C majuscule).
- \* Si l'on désire introduire une unité décimale pour le nombre de transformations radioactives par seconde, la Commission propose de désigner par le nom « Néocurie » 10<sup>8</sup> transformations radioactives par seconde. Abréviation n Cur (²).
  - (1) Voir Review of Scient. Instr., 1946, t. 17, p. 249.
- (2) Il a été signalé ultérieurement que cette abréviation prêterait à confusion comme pouvant signifier aussi « nano Curie = 10-9 curie ».

La Commission propose d'introduire le mot « mutance » (en anglais : « mutancy ») pour désigner le nombre de transmutations nucléaires par seconde. Cette grandeur s'exprimerait en Curies.

La Commission propose en outre d'introduire une unilé commode de section efficace pour les phénomènes nucléaires : cette unité, qui pourrait être appelée « Rutherford », vaudrait  $10^{-24}~{\rm cm}^2$ .

Abréviation : Rud (R majuscule).

b. Unité d'intensité des sources de rayons y. — La Commission remarque que l'unité Rœntgen est utilisée dans les applications médicales des rayons X. Comme il est évidemment désirable que les sources de rayons X et de rayons y puissent être comparées pour leurs effets physiologiques, l'introduction de la nouvelle unité proposée par MM. Condon et Curtiss dans leur lettre semble justifiée.

Il est praisemblable que les physiciens ne l'utiliseront guère, car ils ont besoin de préciser la nature du rayonnement en nême temps que son énergie. L'unité proposée sera donc essentiellement une unité pratique, aussi n'y a-t-il pas d'inconvénient à faire emploi de l'heure et du mètre au lieu d'unités correspondantes C. G. S. La Commission fait toutefois observer que l'abréviation r. h. m. n'est pas correcte étant données les dimen-

sions de l'unité. Le symbole correct serait  $\frac{r}{h_1 m^2}$ 

En outre, il faut que la source de rayons  $\gamma$  puisse êlre considérée comme ponctuelle.

D. Signalons enfin que la Commission de chimie macromoléculaire de l'Union de Chimie (Secrétaire : M. G. Champetier, de Paris) à laquelle l'Union de Physique doit envoyer des représentants, a commencé à s'organiser.

Les principales questions dont l'étude est envisagée sont

par ordre d'urgence :

- 1º Établissement d'une nomenclature générale dans le domaine des corps à hauts poids moléculaires;
- 2º Création d'un système d'échange d'échantillons types de substances hautement polymérisées pour la détermination des poids macromoléculaires et l'étalonnage des diverses méthodes susceptibles d'être utilisées à cette fin;
- 3º Discussion de la validité des diverses méthodes de détermination des poids macromoléculaires et notamment de leur domaine d'utilisation;
- 4º Mise au point de méthodes analytiques et microanalytiques pour suivre la cinétique des polymérisations. Établissement des courbes de répartition des macromolécules en fonction de leur degré de polymérisation;

- 5º Opportunité de créer un Journal international de Chimie macromoléculaire et de rassembler les extraits de documentation dans ce domaine et les domaines voisins;
- 6º Organisation de réunions internationales pour traite des questions relatives aux composés macromoléculaires, en liaison avec les Unions internationales de Physique et de Biologic.
- 8. La Commission (mixte) de Rhéologie s'est réunie à Londres du 8 au 10 septembre 1947.

Celle des Rayons cosmiques (Président : M. J. CLAY d'Amsterdam, Secrétaire : M. P. Auger, de Paris), doit, sur l'aimable invitation des physiciens et du gouvernement polonais, se réunir à Cracovie, du 6 au 12 octobre, en même temps qu'un « Colloque » auquel une vingtaine de savant de pays divers ont accepté de participer.

Il sera rendu compte ultérieurement du travail de ce

deux Commissions.

#### PROJETS POUR 1948.

9. Un colloque et une réunion de la Commission de Thermo dynamique sont prévus à Bruxelles au cours du premie trimestre de 1948.

La dernière Assemblée générale ayant eu un caractère de Reprise de contact », il a été décidé que la suivante se réuni rait dès l'an prochain : la date en a été fixée entre le 8 e le 18 juillet 1948, et le lieu à Amsterdam, sur la cordial invitation de nos collègues néerlandais. Ceux-ci ont l'intentio d'organiser à la même époque un colloque sur la *Physique des métaux*. Diverses commissions (non mixtes) de l'Unio de Physique, et spécialement celle d'Optique, tiendront séanc pendant l'Assemblée générale. Leurs rapports, ainsi que ceux des colloques annoncés, seront publiés par l'Union

Celle-ci s'efforcera en outre d'organiser des Commission nouvelles (physique des très basses températures, physiqu

moléculaire, magnétisme, etc.). -

Le Secrétariat de l'Union, 3, boulevard Pasteur, Paris (15° sera heureux de recevoir les demandes de renseignements é les suggestions que nos collègues physiciens voudront bic lui envoyer (¹).

(1) Une brochure plus détaillée sur l'Union internationa de Physique avec le procès-verbal de sa dernière Assemble générale sera prochainement diffusée par l'intermédiaire de divers Comités nationaux.

### SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Reconnue comme Établissement d'utilité publique par décret du 15 janvier 1881.

44, RUE DE RENNES, PARIS (VI°).

COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE.

#### SÉANCE DU 19 DÉCEMBRE 1947.

Présidence de M. E. BAUER.

Aucune observation n'étant faite au sujet des communications présentées à la précédente séance, le procès-verbal de la séance du 20 novembre est adopté.

Les demandes d'admission suivantes sont présentées sur lesquelles il est statué de suite.

Sont admis comme Membres de la Société française de Physique

M<sup>ne</sup> François (Huguette), Licenciée ès sciences, Ingénieur chimiste, 2g, rue du Pas-Saint-Georges, Bordeaux (Gironde), présentée par MM. A. Rousset et Le Van-Thoi.

MM. Breton (Jacques), Licencié ès sciences, Boursier de Recherches du C.N.R.S., au Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, 20, Cours Pasteur, Bordeaux (Gironde), présenté par MM. A. Rousset et R. Lochet.

Prettre (Marcel), Professeur à la Faculté des Sciences Directeur de l'École de Chimie Industrielle, 93, rue Pasteur, Lyon (Rhône), présenté par MM. L. Meunier et G. Déjardin.

Duclaux (Jean), Docteur ès sciences, 6, rue de l'Essai, Paris (5°), présenté par MM. A. Mercier et J. Hulot.

LABORATOIRE D'ÉLECTRONIQUE ET DE RECHERCHES, SCIENTIFIQUES APPLIQUÉES (L.E.R.S.A.), 23, rue du Retrait, Paris (20°), présenté par la Société Philips et M. Botiaux.

Deux communications ont été présentées :

1º par M. P. FLEURY;

2º Par MM. Ch. Dufour et P. Jacquinot.

1. — Coordination des unités mécaniques et électriques en un système « pratique » d'usage normal: formules classiques ou rationalisées ?

par M. P. FLEURY.

Rappel des avantages du système Giorgi : mètre, kilogramme-masse, seconde, unités électriques pratiques. Progrès de son expansion internationale. Terminologie restant à fixer (Newton, Pascal : constantes diélectriques et perméabilités magnétiques absolues et relatives).

Désignation commode des unités dérivées.

Comparaison des principales formules « classiques » et « rationalisées » en électricité et magnétisme; la rationalisation n'implique pas un changement d'unités, mais un changement des définitions de certaines grandeurs. Est-elle avantageuse? Nécessité d'un accord général.

#### Remarques sur la luminosité et la résolution des spectrographes photoélectriques:

par Ch. Dufour et P. JACQUINOT.

L'usage des cellules tend à devenir de plus en plus fréquent en Spectroscopie grâce à l'apparition des photo-multiplicateurs; les auteurs se sont proposé d'indiquer les conditions géométriques de luminosité et de résolution et de donner des exemples d'application dans le cas de spectrographes à prismes et d'interféromètres Fabry-Pérot.

Avec la plaque photographique, le temps de pose dépend uniquement de l'éclairement  $E=B\Omega$  des images (B, brillance de la source,  $\Omega$ , ouverture solide de l'objectif de sortie) à condition que la largeur des images focales soit au moins égale à la limite de résolution g de la plaque. Le pouvoir de résolution effectivement obtenu est limité, soit par la diffraction  $R_0$ , soit par les aberrations et la largeur de fente d'entrée  $R_0'$ , soit par la plaque R.

Pour obtenir effectivement  $R_0$  il faut, le système dispersif étant donné, donner à l'objectif de sortie une longueur focale au moins égale (¹) à la longueur résolvante  $f_0$  ( $f_0 = \frac{Lg}{\lambda}$ , L, largeur de la pupille de sortie) et l'on a alors la luminosité à pleine résolution (¹), (²),  $\mathcal{E}_0 = \frac{E_0}{B}$ . Si l'on choisit une distance focale plus courte f, en élargissant la fente d'entrée de telle façon que les raies restent aussi larges que la limite de résolution de la plaque, on obtient une luminosité  $\mathcal{E}_0 > \mathcal{E}$  et une résolution  $R < R_0$  et l'on a  $\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} = \left(\frac{R_0}{R}\right)^2 = \left(\frac{f_0}{f}\right)^2$  (\$). Le gain de luminosité ne peut donc s'obtenir que par un accroissement de l'ouverture de sortie avec toutes les difficultés optiques que cela comporte.

Avec les cellules, au contraire, le courant photoélectrique ne dépend que du flux  $\Phi$  qui pénètre dans la cellule: On a  $\Phi=B\Omega$  ab, a et b étant la largeur et la hauteur de la fente exploratrice, ou fente de sortie. Pour avoir la résolution  $R_0$ , il faut que a soit égal (¹) à la largeur  $e_0$  de la figure de diffraction donnée par l'objectif, la fente d'entrée ayant une largeur équivalente. On peut alors écrire, pour la luminosité photoélectrique (¹), (²)

$$\mathcal{L}_0 = \frac{\Phi_0}{B} = \Omega e b = L H \epsilon \beta = \lambda H \beta,$$

L et H étant la hauteur et la largeur de la pupille de sortie supposée rectangulaire,  $\beta$  la hauteur angulaire de l'image de la fente et  $\epsilon = \frac{\lambda}{L}$  la largeur angulaire de diffraction. La luminosité à pleine résolution dépend donc seulement de H et  $\beta$ , mais nullement de l'ouverture.

Le fait essentiel est que l'on peut accroître la luminosité, en réduisant la résolution, simplement par élargissement des fentes d'entrée et de sortie à des largeurs n fois plus grandes

$$\frac{\mathcal{L}}{\mathcal{L}_0} = \eta = \frac{R_0}{R}, \quad \text{soit} \quad \mathcal{L} = \lambda H \beta \, \frac{R_0}{R}.$$

Cette opération d'élargissement des fentes étant immédiate tout spectrographe peut donc être utilisé, soit à grande luminosité et faible résolution, soit à résolution maximum, et être d'un usage universel, à condition seulement que l'ouverture ait été choisie suffisamment faible pour que les aberrations n'interviennent pas : un grand spectrographe, tel celui de Bellevue, peut servir aussi bien à l'effet Raman qu'à l'effet Zeeman. Le facteur de qualité d'un spectrographe est donc  $\lambda H\beta R_{b}$ .

Dans le cas des interféromètres du type Fabry-Pérot, le flux tombant sur la cellule peut-être notablement accru à l'aide d'un dispositif qui rassemble la lumière provenant des différents anneaux. Par exemple, on placera, dans le plan focal de l'objectif qui suit l'interféromètre, un écran percé de fentes circulaires fines coïncidant avec un système d'anneaux. La cellule reçoit la lumière traversant cette grille. Quand on fait croître l'épaisseur optique ne de l'interféromètre, les anneaux se dilatent et défilent devant les fentes circulaires. Le courant photoélectrique enregistré en fonction de ne donne l'inscription du spectre avec des échelles linéaires de longueur d'onde.

L'expression du flux peut-être facilement calculée (1), (2). Pour une pupille d'entrée de diamètre a sur la première lame de l'étalon, une grille formée de k fentes circulaires de largeur égale pour chacune à la largeur de l'anneau correspondant en lumière monochromatique

$$\Phi = Bk \frac{\pi^2}{4} \frac{a^2}{R} \# B \, 2.5 k \frac{a^2}{R} = B \, \mathcal{E}.$$

L'étendue du faisceau est inversement proportionnelle au pouvoir de résolution R qui,ici, n'a pas une limite supérieure  $R_0$ 

comme dans le cas d'un spectrographe.

La comparaison suivante montre la supériorité de l'interfé-

romètre sur le spectrographe, même lorsque la grille est réduite à un simple trou central  $(k=1)\,\mathcal{E}\,R=2,5\,a^2$ , soit pour une pupille d'entrée de diamètre voisin de 3 cm,  $a^2=10$  cm² et  $\mathcal{E}\,R=25;\,\mathcal{E}\,R_0=1,25$  pour le spectrographe Raman du Palais de la Découverte. La grille comportant seulement un trou central convient, pour les cas où l'étendue du faisceau incident est limitée à une faible valeur par la nature même de la source, tubes longs observés en bout notamment. La lumière incidente peut être alors utilisée intégralement si la géométrie du faisceau est bien étudiée (champ inférieur ou égal au trou central de diamètre angulaire  $\alpha=\frac{2}{\sqrt{R}}$ )-Pour les sources étendues, la fraction utile du flux incident vaut  $\frac{1}{N}$  (N, finesse relative des anneaux).

Des enregistrements de structure hyperfine de raies du mercure obtenus, soit à l'aide du grand spectrographe à prisme liquide de Bellevue, soit à l'aide d'un étalon de quelques millimètres, ont été projetés. Pour l'enregistrement des anneaux de l'étalon la variation de l'épaisseur optique ne est provoquée par variation de pression entre les lames. Un dispositif électromagnétique d'asservissement permet d'obtenir une variation de pression linéaire en fonction de la rotation du tambour enregistreur. (Ce procédé ne convient pas pour les étalons très minces e < 1 mm).

Un article plus détaillé paraîtra dans un prochain numéro du *Journal des Recherches du C. N. R. S.* (Laboratoires de Bellevue).

- (1) A un facteur légèrement inférieur à 1 et lié à la forme des images.
  - (2) En omettant les facteurs de transmission;
  - (3) Calcul supposant des raies monochromatiques.

AVIS.

Il est rappelé que la cotisation annuelle est actuellement :

300 frs pour Paris et les départements de Seine et Seine-et-Oise;

250 frs pour les autres départements et colonies;

2500 frs pour les collectivités de Paris, Seine-et-Oise et Oise:

550 frs pour les collectivités des départements et colonies.

Le règlement des cotisations arriérées et de l'exercice en cours 1947-1948 (année 1948) doit parvenir directement à :

M. G. YVON, Trésorier de la Société, 26, rue Bertholet. à Arcueil (Seine) ou par l'intermédiaire de

M. J. HULOT, Agent général de la Société, 8, rue Daguerre, Paris (14°).

Compte de chèques postaux :

Société française de Physique nº 227-92 Paris.

SECTION SUD-OUEST. (Bordeaux.)

#### SÉANCE DU 21 JUIN 1947.

Les deux communications suivantes ont été présentées :

- 1. Caractéristiques de plaque d'une lampe à trois électrodes par méthode électrostatique. Application à l'utilisation de la lampe comme électromètre, par M. R. GUIZONNIER.
- 2. Étude de la diffusion des sels dans les milieux colloïdaux, par .M. R. GAY.

Caractéristiques de plaque d'une lampe à trois électrodes, par radioélectrostatique: application à l'utilisation de la lampe comme électromètre:

par R. GUIZONNIER.

La lampe utilisée est du type A 409. Le défaut d'isolement est atténué suffisamment en enfermant la lampe dans une boîte, hermétiquement close, contenant du sodium qui absorbe l'humidité.

MÉTHODES UTILISÉES POUR FAIRE VARIER LE POTENTIEL DE GRILLE PAR VOIE ÉLECTROSTATIQUE. — a. Utilisation d'un potentiel négatif (montage 1). — La grille est reliée à l'une des armatures «B» d'un condensateur à air  $C_1$  de quelques dizaines de centimètres de capacité. La plaque, en nos expériences, avait un potentiel de 35 à 80 V. Le pôle positif d'une batterie d'accumulateurs étant relié au sol, le pôle négatif, par un interrupteur, peut être mis en liaison avec l'armature « A » du condensateur. Alors, par influence, la grille se charge de façon instantanée, sans perte, sans approche d'un conducteur qui modifierait la capacité de grille.

Soit  $\Gamma$  la capacité de la grille en présence du filament et de la plaque, dans les conditions d'emploi de la lampe. Si V est le potentiel du pôle négatif de la pile, la différence de potentiel devient  $V_1$  entre A et B,  $V_2$  entre les armatures

de I, la grille constituant une armature, on trouve aisément

$$V_2 = \frac{C_1 V}{C_1 + \Gamma}. \tag{1}$$

b. Utilisation d'un potentiel positif (montage 2). — Le pôle positif de la batterie est mis en liaison directement avec l'armature A de  $C_1$ , la grille étant toujours réunie à l'armature B. Par influence, la grille devient positive, les électrons la neutralisant, ainsi la charge de grille  $Q_2 = \Gamma V_2 = 0$ , d'où  $V_2 = 0$ , de même que  $V_B$ ; entre A et B, on a, non pas  $V_1$ , mais V. Au moyen d'un interrupteur, par l'intermédiaire d'une forte résistance afin de ne pas mettre l'accumulateur en court-circuit, on relie l'armature A au sol. La charge de B, libérée, se répartit entre  $C_1$  et  $\Gamma$ ,

$$C_1V = (C_1 + \Gamma)V_{\cdot},$$

d'où le potentiel de grille

$$V_2 = \frac{C_1 V}{C_1 + \Gamma}.$$
 (2)

Tracé des caractéristiques. — La charge négative de grille, pendant le faible intervalle de temps durant lequel le défaut d'isolement ne l'a pratiquement pas fait décroître, provoque une brusque variation du courant de plaque, que l'on peut mesurer par un milliampèremètre, intercalé dans le circuit plaque, ou un galvanomètre mis en série dans le secondaire d'un transformateur, dont le primaire est parcouru par le courant de plaque; le galvanomètre est shunté afin d'atténuer les oscillations.

On porte en abscisses le potentiel V utilisé, et en ordonnées, dans le cas d'utilisation d'un milliampèremètre, la valeur du courant correspondant. Si l'on se sert d'un galvanomètre, on détermine d'abord la déviation  $\delta_0$  maxima obtenue en supprimant le courant de plaque, et on porte en ordonnées à partir de  $\delta_0$ , les diverses valeurs de la déviation  $\delta$  du galvanomètre correspondant aux diminutions du courant de plaque. On devrait trouver des courbes analogues aux caractéristiques, à portion rectiligne, obtenues en courant continu, mais les courbes sont déformées du fait que, pour un potentiel donné, on obtient des valeurs trop faibles de  $\delta$  ou de la diminution du courant de plaque. Cette perturbation doit être due à l'attraction, par la charge de grille, d'ions positifs, qui se trouvent toujours dans l'ampoule, dus aux chocs des électrons sur les molécules résiduelles, et qui neutralisent partiellement la charge de grille qui les a attirés.

Si le potentiel de plaque est suffisamment faible, la vitesse des électrons diminue et les ions positifs sont moins nombreux, et si la charge de grille est suffisamment grande, c'est-à-dire si la valeur de V est relativement élevée, la charge des ions positifs devient faible devant la charge de grille. En ces conditions la perturbation s'atténue, la caractéristique tend vers la caractéristique rectiligne, si è est la déviation du galvanomètre, on aura

$$\delta = KV_2 = K \frac{C_1 V}{C_1 + \Gamma}, \tag{3}$$

appliquant cette formule respectivement au cas de deux capacités  $C'_1$  et  $C''_1$ , auxquelles correspondent  $\delta'_1$ ,  $\delta''_1$ , et faisant le rapport des relations (3) afin d'éliminer K, on a trouvé

$$\Gamma = 39 \text{ pp.F} \pm 1,5.$$

Montage pratique donnant a la perturbation des ions positifs une valeur relative négligeable (montage 3). — Une capacité  $G_2$ , relativement importante par rapport à  $C_1$  (en nos expériences  $C_1 = 90~\mu\mu$ F, tandis que  $C_2$  égalait 810 puis 2500  $\mu\mu$ F) est ajoutée en dérivation sur  $G_1$ . Raisonnons, par exemple, dans le cas du montage 4. Quand on met A au sol, la charge négative de B se répartit entre  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\Gamma$ , ainsi montées en dérivation, on a alors

$$Q_{1} = C_{1} V - (C_{1} + C_{2} + \Gamma) V_{2}. \tag{4}$$

Pour réaliser  $V_2$  du même ordre que dans les premiers montages si  $C_2$  est importante, il faut que  $Q_1$  soit grande, ce que l'on obtient, soit en augmentant  $C_1$  ou V ou ces deux grandeurs à la fois. Par contre, la charge +q des ions positifs attirés par la grille du fait de  $V_2$ , sera du même ordre que précédemment. Ainsi, si  $C_2$  est suffisamment grande,  $Q_1$  deviendra importante devant +q, et la perturbation due aux ions positifs pourra être très faible. C'est bien ce que donne l'expérience, car les caractéristiques obtenues sont pratiquement rectilignes, comme des caractéristiques en courant continu. En ce cas, on a donc

$$\delta = KV_2 = K \frac{C_1 V}{C_1 + C_2 + \Gamma} \tag{5}$$

Portant dans cette expression la valeur numérique de  $\Gamma$ , trouvée précédemment, on obtient K=23,2+0,02,  $\Gamma$  étant faible devant  $(C_1+C_2)$  joue le rôle de terme correctif et l'erreur relative importante sur  $\Gamma$  influe peu sur K.

UTILISATION DE L'APPAREIL COMME ÉLECTROMÈTRE. — La fidélité de l'appareil exige qu'il soit utilisé toujours dans les mêmes conditions électriques, que la lampe soit dans une atmosphère absolument sèche, les condensateurs dans une atmosphère pas trop humide.

On utilisera le plus possible le montage 3; le milliampèremètre convient aux mesures rapides; si l'on veut une meilleure précision on se servira du galvanomètre. L'expérience montre que dans le cas des montages 1 et 2 (perturbation des ions positifs non atténuée) il convient de faire une correction de température.

Si l'on mesure des capacités  $C_1$ , on construira en faisant  $V_2 = \text{const.}$  la courbe  $\delta = f(C_1)$ , ou en faisant  $\delta = \text{const.}$  la courbe  $V = f(C_1)$ ; si l'on mesure des potentiels on fera  $C_1 = \text{const.}$  et l'on construira  $\delta = f(V)$ ; pour évaluer des charges on établira la courbe  $\delta = f(C_1V) = f(Q_1)$ . Nous avons pu aisément mesurer des capacités de l'ordre d'une dizaine de centimètres avec une erreur relative de  $1/100^\circ$ , une chargede  $10^{-11}$  coulombs avec une erreur relative de  $1/100^\circ$ .

# SECTION SUD-OUEST (Bordeaux).

#### SÉANCE DU 20 NOVEMBRE 1947.

La communication suivante a été présentée :

Utilisation des courants continus très intenses dans les laboratoires de Physique. Présentation d'un appareil destiné à leur mesure:

PAR M. Roger SERVANT.

I. L'auteur souligne d'abord l'emploi de plus en plus fréquent dans les laboratoires spécialisés, des courants continus très intenses pour l'obtention des champs magnétiques.

Certes, les électro-aimants restent les appareils de choix pour la production de ces champs moyennant une énergie électrique relativement faible. On connaît les travaux réalisés au laboratoire de M. Cotton à Bellevue, avec l'électro-aimant de l'Académie des Sciences (500 000 A-tours, 93 kW). L'équipement des cyclotrons a entraîné la construction de nouveaux électro-aimants comme celui de Berkeley de 4000 tonnes.

Déjà, l'électro-aimant d'Upsal (500 000 A-tours, 140 kW) et ceux du type Deslandres-Pérot, réétudiés par Bitter, utilisent des courants supérieurs à 1000 A. Les bobines supplément taires construites au laboratoire de M. Cotton, pour coiffer les pièces polaires du grand électro-aimant emploient des courants de 4000 A.

Mais des intensités plus fortes encore sont maintenant émployées pour les « bobines » sans fer construites récemment : Si l'on met à part les expériences de Kapitza qui utilisent des courants « instantanés », d'environ 70 000 A et permettent d'obtenir ainsi pendant des périodes extrêmement courtes (de l'ordre du centième de seconde) des champs allant jusqu'à 300 000 gauss, ce sont des courants continus très intenses que l'on emploie, en assurant le refroidissement des conducteurs par de l'eau sous pression. On obtient ainsi, avec une consommation de l'ordre de 1000 kW les champs magnétiques permanents nécessaires à certaines expériences. Les principales réalisations dans cet ordre d'idées sont les

En France, M. Cotton a fait construire avec l'aide de M. Tsaï, une bobine (destinée aux expériences de transmutations de MM. Joliot et Zlotowski) dont les caractéristiques sont celles-ci: intensité 8000 A, puissance consommée 1500 kW, creux cylindrique de 18 cm de diamètre et de 11 cm de hauteur, champ magnétique de 16 000 gauss. Il a aussi fait construire (en vue des expériences de M. Leprince-Ringuet une bobine rectangulaire (pouvant contenir une chambre de Wilson de 80 cm de hauteur) et produisant un champ magnétique de 10 000 gauss, moyennant une consommation de 2000 kW. Enfin, toujours au laboratoire de M. Cotton, M. Gaume vient de réaliser une bobine qui, parcourue par un courant de 7000 A sous 190 V, peut fournir un champ magnétique constant de 75 000 gauss dans un volume de 20 cm3.

En Amérique, Bitter a mis en service, à Cambridge, une série de bobines consommant 10 000 A sous 170 V. Son « magnet nº 3 » par exemple consomme 1700 kW et produit un champ uniforme d'environ 100 000 gauss dans un volume de 25 cm3.

On voit l'ampleur des moyens mis en œuvre.

II. Le problème de la mesure des courants continus très intenses se pose donc maintenant, non seulement dans l'industrie électrochimique ou électrométallurgique, mais aussi dans certains laboratoires. L'auteur en expose les difficultés : les shunts que l'on peut employer sont volumineux et les contacts imparfaits et les différences de température font que leur coefficient de réduction est mal défini et doit être déterminé sur place. Quant aux appareils mesureurs de champ qui - suivant une remarque de M. Cotton - pourraient être utilisés, ils doivent aussi être étalonnés sur place en intensités de courant. On est donc dans la nécessité de faire appel à des méthodes spéciales. Physiciens et ingénieurs se sont appliqués à en proposer plusieurs. L'auteur expose, en particulier, celles de Pestarini, Besag, Dietsch, Cotton, Tsaï, Fortrat, etc.

Il lui a cependant semblé que, dans certains cas, la mesure des fortes intensités pourrait encore être faite d'une autre manière, au moyen d'un appareil nouveau [1]: Son équipage mobile est constitué par deux bras plans formant un dièdre rigide pouvant tourner autour de son arête et porteurs chacun d'une nappe d'éléments conducteurs parallèles à l'axe, équidistants, parcourus par un courant auxiliaire et tels que le produit de leur longueur par leur nombre de brins varie en raison inverse de leur distance à l'axe. Le couple tendant à faire tourner cet équipage lorsqu'il est placé dans un champ nagnétique est proportionnel à la circulation du champ le ong de ses branches. Il peut être équilibré par un couple de torsion Co et mesuré par la rotationo d'un bouton de manœuvre. On a donc le moyen de mesurer la circulation totale du champ le long d'un circuit fermé entourant le courant inconnu I et de calculer, au moyen du théorème d'Ampère, ce courant lui-même. On aboutit à une relation de la forme  $I = k \Sigma \theta$ ,

où k est un coefficient de proportionnalité dépendant des caractéristiques de l'appareil (cf. loc. cit.). L'appareil peut être étalonné directement en « ampères-partiels », chaque courant partiel correspondant à une lecture

Ainsi, on réalise en deux (ou plusieurs) stations un tour complet autour du conducteur, on additionne les intensités

partielles lues et on a le courant cherché.

L'auteur présente un modèle d'appareil convenant aux courants de 500 à 10 000 A. Son boîtier a une échancrure permettant des mesures directes (en deux stations) sur des conducteurs de 10 cm sur 10 cm de section. Deux repères délimitent de façon précise la corde sous-tendue par les extrémités utiles des bras de l'équipage. L'appareil est relié à une « boîte d'alimentation » comprenant une pile sèche, un milliampèremètre et un rhéostat réglable. On peut inverser le courant d'alimentation et faire des lectures dans les deux sens. La sensibilité, pour un courant d'alimentation de 130 mA est de 11,6 ampères-partiels par degré de déviation double.

Cet appareil, léger et peu encombrant, présente l'ayantage d'une sensibilité adaptable à toutes les gammes de courants à mesurer : il suffit, en effet, de réduire N fois le courant auxiliaire pour mesurer, dans les mêmes conditions, des courants N fois plus grands.

La construction d'un modèle spécialement adapté aux mesures sur les conducteurs circulant le long du sol est envisagée. Placé en « toit » au-dessus de ces conducteurs, ses indications seraient multipliées par deux toutes les fois qu'il

y aurait un plan horizontal de symétrie.

En résumé, la méthode proposée par l'auteur permet de mesurer, d'une façon nouvelle, l'intensité des courants continus très intenses. L'appareil réalisé pour cela est surtout ,caractérisé par sa sensibilité réglable : avec le même instrument. on peut mesurer, avec une précision supérieure au centième, des courants continus variant dans de très larges proportions, de 1000 à 10 000 A par exemple.

[1] SERVANT, C. R. Acad. Sci. 1946, 223, p. 942.

#### COLLOQUE INTERNATIONAL DE SPECTROSCOPIE MOLÈCULAIRE.

Un colloque international de spectroscopie moléculaire s'est tenu à Paris du 26 au 29 mai 1947 à l'amphithéâtre de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences.

Dix-huit physiciens étrangers et de nombreux provinciaux ont pu assister aux travaux de ce colloque. L'organisation matérielle du colloque a été assurée grâce au concours financier du Service des Relations culturelles et du Centre national de la Recherche scientifique.

Cette réunion était la plus importante prise de contact des spécialistes de la spectroscopie moléculaire sur le continent européen depuis la guerre. Elle a permis de procéder à une mise au point des travaux effectués dans ce domaine depuis 1940. Aussi les séances étaient-elles bien remplies. La réunion de Paris avait été précédée, au début d'avril. d'un voyage d'étude de quelques spectroscopistes français en zone occupée d'Allemagne, voyage rendu possible grâce à l'appui du Haut Commissariat aux Affaires allemandes. Grâce à la documentation recueillie au cours de ce voyage, les participants au colloque de Paris ont été mis au courant des études de spectroscopie moléculaire poursuivies en Allemagne, aux laboratoires de R. Mecke (Fribourg) et H. Schuler (Hechingen) et en Autriche, au Laboratoire de Kohlrausch D'autre part le colloque de Paris a été suivi de près d'un sympasium sur la structure et la spectroscopie moléculaire aux États-Unis, qui s'est tenu à Ohio State University du 9 au 14 juin 1947, et nos collègues américains R. C. Lord et U. Liddel, qui sont venus assister au colloque de Paris, ont pu établir la liaison entre les deux réunions de spécialistes. Le service de la liaison scientifique des États-Unis en Europe avait chargé le D' D. J. Montgomery d'assister comme délégué au colloque de Paris.

Voici le programme des exposés présentés au colloque, exposés qui paraîtront les uns au Journal de Physique, les

autres au Journal de Chimie-Physique.

#### 1. — Spectres de bandes (1).

- \*E. MIESCHER (Bâle), Spectres de bande de haute multiplicité. \*Mrs F. Garforth (Bristol), The first singlet excited state of benzene.
- \*B. Rosen (Liége), Étude des spectres électroniques de quelques oxydes diatomiques et triatomiques.
- \*M<sup>mo</sup> M. Freymann (Rennes), Classification des bandes électroniques des sels d'uranyle.
- \*M<sup>me</sup> A. Daudin et Ch. Fehrenbach (Observatoire de Haute-Provence), Les bandes de CN et C² dans les spectres des étoiles carbonées.
- \*Mme R. Herman et L. Herman (Meudon), Sur le système de triplets de la molécule neutre de l'oxyde de carbone.
- \*B. Vodar (Paris), Spectre d'absorption ultra-violet du gaz chlorhydrique.
- J. Roig et Vander Linden (Lille), Étude photométrique de la bande  $\lambda=4280$  Å de CuH à haute température.

#### II. - EFFET RAMAN DANS LES CRISTAUX.

- A. MENZIES (Londres), Raman effect in crystals.
- \*M<sup>11e</sup> M. HARRAND (Paris), Nouveau montage pour l'élude de l'effet Raman dans les poudres cristallines.
- A. Rousset (Bordeaux), Les raies Raman de faible fréquence des cristaux organiques.
- \*M<sup>110</sup> L. COUTURE (Paris), Étude par l'effet Raman de la perturbation apportée à un ion complexe par son entourage cristallin.
- \*J. P. MATHIEU (Paris), L'anisotropie de l'effet Raman dans les cristaux cubiques.
- M<sup>me</sup> C. Vassas-Dubuisson (Paris), Effet de la tempéroture sur les raies Raman de basse fréquence du nitrate de sodium.
- \*A. Fruhling (Paris), Sur le spectre Raman d'un monocristal de benzène.
- \*J. Barriol et A. Fruhling (Paris), La polarisation anormale de la lumière diffusée par les cristaux.

### III. — TECHNIQUES DE SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE ET RAMAN.

- \*M. DE HEMPTINNE (Louvain), Utilisation des isotopes en spectroscopie Raman et infra-rouge.
- \*H. W. Thompson (Oxford), Quelques études infra-rouges.
- G. B. B. M. Sutherland (Gambridge), Recent developments in infrared technique with a few applications to structural problems.
- P. Barchewitz (Paris), Utilisation de l'infra-rouge proche à l'analyse chimique : Analyse des carburants.
- J. LECOMTE (Paris), Résultats obtenus au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne entre 1940 et 1946 par l'équipe de l'infra-rouge.
- (1) Les manuscrits des exposés précédés d'un astérisque dans la liste précédente ont déjà été remis à la rédaction du *Journal de Physique*, et seront publiés au début de l'année 1948.

- \*M<sup>me</sup> J. Vincent-Geisse (Paris), Détermination d'indices de réfraction de solides et de liquides dans l'infra-rouge au moyen d'une méthode de réflexion totale.
- \*M<sup>me</sup> J. Ramadier-Delbes (Paris), Interférences de lames minces dans l'infra-rouge moyen.
- \*Mm<sup>®</sup> J. RAMADIER-DELBES (Paris), Étude de la dispersion de quelques prismes de verre dans le proche infra-rouge.
- M<sup>110</sup> J. LOUISFERT (Paris), Spectres d'absorption dans le proche infrà-rouge en lumière polarisée.

### IV. — SPECTRES MOLÉCULAIRES ET ÉNERGÉTIQUE MOLÉCULAIRE.

- K. Wieland (Zurich), Spectres d'absorption des halogénures de mercure (HgX²) en équilibre thermique au-dessus de 1600° G.
- Miss E. E. Vago et R. F. Barrow (Oxford), Dissociation energies of diatomic molecules.
- C. Manneback (Louvain) : a. Constante de rappel moléculaire et polarisabilité des atomes constituants;
  - b. Fonction potentielle des molécules;
  - c. Calcul de l'équation déterminant les fréquences des modes propres de vibration d'une molécule.
- J. Duchesne (Liége), Considérations sur les constantes de force d'interaction des molécules triatomiques linéaires.
- I. Prigogine (Bruxelles), Étude spectroscopique de la loi d'action de masse.
- R. FREYMANN (Rennes), Étude des forces intra- et intermoléculaires par la perturbation des fréquences infrarouges et Raman.
- J. Guy (Paris), Comparaison entre la tautomérie et la mésomérie.

#### V. - Effet Raman et structure moléculaire.

- R. C. Lord (Massachusetts Institute of technology), *The* structure of cyclo-octotetraène C\*H\*.
- M¹¹e M. L. Delwaulle et F. François (Lille), Les spectres Raman des halogénures de phosphoryle et de thiophosphoryle.
- H. GERDING (Amsterdam), L'effet Raman de quelques dérivés du soufre.
- A. Kirrmann (Strasbourg), Sur le dédoublement de la fréquence éthylénique dans les spectres Raman.
- M<sup>me</sup> S. Fénéant et J. Chedin (Paris), Spectrographie Raman et acides minéraux.

#### VI. — LIAISON HYDROGÈNE ET QUESTIONS ANALOGUES.

- E. BAUER (Paris), La liaison hydrogène.
- J. A. Ketelaar (Amsterdam), La liaison hydrogène dans l'état solide ;  $\rm KHF_2$  et  $\rm KH_2PO_4.$
- J. Chapelle (Paris), Spectres Raman d'un monocristal de sel de Seignette à diverses températures.
- U. Liddel (Washington), Hindered rotation in liquid water and the 2130 cm<sup>-1</sup> band.
- M. MAGAT (Paris), Sur la dispersion diélectrique de l'eau liquide.
- M<sup>116</sup> A. M. Vergnoux (Paris), Application de la mesure des intensités dans les spectres d'absorption infra-rouges à l'étude des solutions d'alcool dans un solvant neutre.
- P. Clément (Paris), Interactions moléculaires par liaison hydrogène.
- H. LENORMANT (Paris), La liaison peptidique.
- M. Taboury (Poitiers), Caractères spectrographiques généraux des complexes d'addition moléculaire des cétones.

VII. — RAPPORTS SUR LES TRAVAUX	Report	119 923, 90
DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE POURSUIVIS		
EN ZONE FRANCAISE D'ALLEMAGNE	Journal de Physique :	
ET EN AUTRICHE.	Numéros de mai 1946 à avril 1947	59 644,00
T T (D : 1) Description for frequency det Drofossour	Numéros divers	5 984,00
J. LECOMTE (Paris), Rapport sur les travaux du Professeur	Confections des adresses	750,00
R. MECKE.	Exposition 1947	57 637,50
J. Roig (Lille), Rapport sur les travaux poursuivis par le	Congrès du Prix Holweck,	44 945,00
Professeur H. Schuler, à Hechingen.	Médaille Holweck (Fonte)	1 011,00
A. Kastler (Paris), Rapport sur les travaux du Professeur		
Kohlrausch et de son équipe à Graz.	TOTAL	306 395,40
	A. I. J. and Lange Bestinder on normalei d'abliga	
	Achat de valeurs destinées au remploi d'obliga- tions du Fonds de réserve remboursables mais	
	non encore remboursées au 31 octobre 1947:	
•	(Détail indiqué plus loin à l'Actif)	7 997,00
RAPPORT DE LA COMMISSION DES COMPTES		
	Total des dépenses	314 392,00
sur l'exercice 1946-1947 (année 1947).	d'où il résulte un excédent des recettes sur les	
	dépenses :	
	$442\ 882 - 314\ 392 = 128\ 490.$	
BILAN.		
1. — Compte des recettes et des dépenses courantes.	G G 1 3	
	2. — Compte des recettes et des dépe du fonds de réserve.	enses
RECETTES.	du londs de l'estivo.	
Droits d'entrée des nouveaux sociétaires 1715,00	The state of the s	
Cotisations 1947 113 227,00	RECETTES.	fr
Cotisations arriérées	Souscription des Membres à vie en 1947	16 100,00
Cotisations anticipées 7 282,00	Remboursement d'Obligations (Boni: 1322)	21 798,00
Vente d'ouvrages et numéros du Journal de	Total	37 898,00
Physique	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	37 090,00
Vente d'ouvrages par Gauthier-Villars 1141,00 Intérêts et coupons au Crédit Lyonnais 31 358,00		
Subvention ministérielle (1946)	DÉPENSES.	
Don (Kodak-Pathé) 1 000,00		
Versements volontaires par membres à vie 52 250,00	Achat de valeurs en remploi de valeurs rem-	
Exposition 1947 140 890,00	boursées :	
Congrès du Prix Holweck (Subvention) 35 000,00	r Obligation P. L. M. fusion 3 % ancienne	431,00
Тотац	2 Obligations Nord 3 % 1921 A	760,00
Remboursement de valeurs non inscrites au	TOTAL	1 191,00
Fonds de réserve		0 ,
	d'où il résulte un excédent des recettes sur les	
	dépenses égal à	
		36 707,00
TOTAL DES RECETTES 442 882,00		36 707,00
		36 707,00
DÉPENSES.		36 707,00
DÉPENSES. fr Loyer du Siège social	3. — Trésorerie.	
DÉPENSES.         fr           Loyer du Siège social         1 828,00           Contributions         998,00	3. — Trésorerie.	fe
DÉPENSES.         fr           Loyer du Siège social	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	fr 229 181,00
DÉPENSES.         fr           Loyer du Siège social         1 828,00           Contributions         998,00           Traitement de l'Agent général et adjoint         60 000,00           Service de la Bibliothèque         800,00	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	fe
DÉPENSES.           Loyer du Siège social         1 828,00           Contributions         998,00           Traitement de l'Agent général et adjoint         60 000,00           Service de la Bibliothèque         800,00           Frais de correspondance         2 861,90	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	fr 229 181,00
DÉPENSES.           Loyer du Siège social         1 828,00           Contributions         998,00           Traitement de l'Agent général et adjoint         60 000,00           Service de la Bibliothèque         800,00           Frais de correspondance         2 861,90           Téléphone         4 760,00	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	fr 229 181,00 128 490,00 36 707,00
DÉPENSES.           Loyer du Siège social         1 828,00           Contributions         998,00           Traitement de l'Agent général et adjoint         60 000,00           Service de la Bibliothèque         800,00           Frais de correspondance         2 861,90           Téléphone         4 760,00           Frais de Bureau         1 013,50	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	fr 229 181,00 128 490,00
DÉPENSES.           Loyer du Siège social         1 828,00           Contributions         998,00           Traitement de l'Agent général et adjoint         60 000,00           Service de la Bibliothèque         800,00           Frais de correspondance         2 861,90           Téléphone         4 760,00           Frais de Bureau         1 013,50           Convocation du Conseil et frais         262,00	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946  Excès des recettes sur les dépenses courantes  Excès des recettes sur les dépenses au fonds de réserve  Total.	fr 229 181,00 128 490,00 36 707,00
DÉPENSES.           fr         1 828,00           Contributions         998,00           Traitement de l'Agent général et adjoint.         60 000,00           Service de la Bibliothèque         800,00           Frais de correspondance.         2 861,90           Téléphone         4 760,00           Frais de Bureau         1 013,50           Convocation du Conseil et frais         262,00           Frais de recouvrement des cotisations         1 525,00           Étrennes, gratifications         170,00	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946  Excès des recettes sur les dépenses courantes  Excès des recettes sur les dépenses au fonds de réserve  Total  Au Comité français de Physique :	fr 229 181,00 128 490,00 36 707,00
DÉPENSES.           fr         1 828,00           Contributions	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946  Excès des recettes sur les dépenses courantes  Excès des recettes sur les dépenses au fonds de réserve  Total  Au Comité français de Physique :  Subvention 1946	fr 229 181,00 128 490,00 36 707,00
DÉPENSES.   fr   1 828,00   Gontributions.   998,00   Traitement de l'Agent général et adjoint.   60 000,00   Service de la Bibliothèque.   800,00   Frais de correspondance.   2 861,90   Téléphone.   4 760,00   Frais de Bureau   1 013,50   Convocation du Conseil et frais.   262,00   Frais de recouvrement des cotisations   1 525,00   Etrennes, gratifications.   170,00   Cotisations aux comités (éclairage, électrotechnique)   3 000,00	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946  Excès des recettes sur les dépenses courantes  Excès des recettes sur les dépenses au fonds de réserve  TOTAL.  Au Comité français de Physique:  Subvention 1946	fr 229 181,00 128 490,00 36 707,00
DÉPENSES.   fr   1 828,00   Contributions.   998,00   Traitement de l'Agent général et adjoint.   60 000,00   Service de la Bibliothèque.   800,00   Frais de correspondance.   2 861,90   Téléphone.   4 760,00   Frais de Bureau   1013,50   Convocation du Conseil et frais.   262,00   Frais de recouvrement des cotisations   1 525,00   Etrennes, gratifications.   170,00   Cotisations aux comités (éclairage, électrotechnique)   3 000,00   Electricité (Secteur).   52,00	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	fr 229 181,00 128 490,00 36 707,00
DÉPENSES.   fr   1 828,00   Contributions.   998,00   Traitement de l'Agent général et adjoint.   60 000,00   Service de la Bibliothèque.   800,00   Frais de correspondance   2 861,90   Téléphone.   4 760,00   1 013,50   Convocation du Conseil et frais.   262,00   Frais de recouvrement des cotisations   1 525,00   Etrennes, gratifications.   170,00   Cotisations aux comités (éclairage, électrotechnique)   3 000,00   Electricité (Secteur).   52,00   Sépulture Fresnel (entretien 1946).   274,00	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946  Excès des recettes sur les dépenses courantes  Excès des recettes sur les dépenses au fonds de réserve  TOTAL  Au Comité français de Physique :  Subvention 1946	fr 229 181,00 128 490,00 36 707,00 394 378,00
DÉPENSES.   fr   1 828,00   Contributions.   998,00   Traitement de l'Agent général et adjoint   60 000,00   Service de la Bibliothèque   800,00   Frais de correspondance   2 861,90   Téléphone   4 760,00   Frais de Bureau   1 013,50   Convocation du Conseil et frais   262,00   Frais de recouvrement des cotisations   1 525,00   Étrennes, gratifications   1 700,00   Cotisations aux comités (éclairage, électrotechnique)   3 000,00   Électricité (Secteur)   52,00   274,00   Frais divers   1346,00   134	3. — Trésorerie.  En caisse au 1°t novembre 1946	fr 229 181,00 128 490,00 36 707,00 394 378,00
DÉPENSES.   fr   1 828,00   Contributions	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946  Excès des recettes sur les dépenses courantes  Excès des recettes sur les dépenses au fonds de réserve  TOTAL  Au Comité français de Physique :  Subvention 1946	fr 229 181,00 128 490,00 36 707,00 394 378,00
DÉPENSES.   fr   1 828,00   Contributions.   998,00   Traitement de l'Agent général et adjoint.   60 000,00   Service de la Bibliothèque.   800,00   Frais de correspondance.   2 861,90   Téléphone.   4 760,00   Frais de Bureau   1013,50   Convocation du Conseil et frais.   262,00   Etrennes, gratifications.   1 525,00   Etrennes, gratifications.   1 525,00   Cotisations aux comités (éclairage, électrotechnique)   3 000,00   Electricité (Secteur).   52,00   Sépulture Fresnel (entretien 1946).   274,00   Frais divers.   1 346,00   Convocations aux séances mensuelles   12 758,50   Compte rendus des séances   9 000,00   Projections aux séances   9 000,00	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	fr 229 181,00 128 490,00 36 707,00 394 378,00 68 766,00 463 144,00
DÉPENSES.   fr   1 828,00   Contributions.   998,00   Traitement de l'Agent général et adjoint.   60 000,00   Service de la Bibliothèque.   800,00   Frais de correspondance   2 861,90   Téléphone.   4 760,00   1 013,50   Convocation du Conseil et frais.   262,00   Frais de recouvrement des cotisations   1 525,00   Etrennes, gratifications.   170,00   Cotisations aux comités (éclairage, électrotechnique)   52,00   Sépulture Fresnel (entretien 1946).   274,00   Frais divers.   1 346,00   Convocations aux séances mensuelles   12 758,50   Compte rendus des séances   9 000,00   925,00   Deux conférences par professeurs étrangers   10 175,00   175	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	68 766,00 463 144,00 329 181,00 36 707,00 394 378,00
DÉPENSES.   fr   1 828,00   Contributions.   998,00   Traitement de l'Agent général et adjoint.   60 000,00   Service de la Bibliothèque.   800,00   Frais de correspondance.   2 861,90   Téléphone.   4 760,00   Téléphone.   4 760,00   1 013,50   Convocation du Conseil et frais.   262,00   Frais de recouvrement des cotisations   1 525,00   Etrennes, gratifications.   170,00   Cotisations aux comités (éclairage, électrotechnique)   52,00   Sépulture Fresnel (entretien 1946).   274,00   Frais divers.   1 346,00   Convocations aux séances mensuelles   12 758,50   Compte rendus des séances   9 000,00   Projections aux séunces   9 000,00   Projections aux séunces   9 29,00   Conférences par professeurs étrangers   10 175,00   Conférences sur les recherches récentes   8 000,00   Conférences sur les recherches récentes   8 000,00   Conférences sur les recherches récentes   8 000,00   Conférences par professeurs étrangers   10 175,00   Conférences par professeurs étrangers   8 000,00   Conférences par professeurs étrangers   10 175,00   Conférences par pr	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	68 766,00 128 490,00 36 707,00 394 378,00 68 766,00 463 144,00 320 513,00 129 420,00
DÉPENSES.   fr   1 828,00   Contributions.   998,00   Traitement de l'Agent général et adjoint.   60 000,00   Service de la Bibliothèque.   800,00   Frais de correspondance.   2 861,90   Téléphone.   4 760,00   I 013,50   Convocation du Conseil et frais.   262,00   Frais de recouvrement des cotisations   1 525,00   Etrennes, gratifications.   170,00   Cotisations aux comités (éclairage, électrotechnique)   52,00   Sépulture Fresnel (entretien 1946).   274,00   Convocations aux séances mensuelles   12 758,50   Compte rendus des séances   9 000,00   Projections aux séances   9 000,00   Projections aux séances   9 000,00   Deux conférences par professeurs étrangers.   10 175,00   Conférences par professeurs étran	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	68 766,00 463 144,00 129 420,00
DÉPENSES.   fr   1 828,00   Contributions.   998,00   Traitement de l'Agent général et adjoint.   60 000,00   Service de la Bibliothèque.   800,00   Frais de correspondance.   2 861,90   Téléphone.   4 760,00   Téléphone.   4 760,00   1 013,50   Convocation du Conseil et frais.   262,00   Frais de recouvrement des cotisations   1 525,00   Etrennes, gratifications.   170,00   Cotisations aux comités (éclairage, électrotechnique)   52,00   Sépulture Fresnel (entretien 1946).   274,00   Frais divers.   1 346,00   Convocations aux séances mensuelles   12 758,50   Compte rendus des séances   9 000,00   Projections aux séunces   9 000,00   Projections aux séunces   9 29,00   Conférences par professeurs étrangers   10 175,00   Conférences sur les recherches récentes   8 000,00   Conférences sur les recherches récentes   8 000,00   Conférences sur les recherches récentes   8 000,00   Conférences par professeurs étrangers   10 175,00   Conférences par professeurs étrangers   8 000,00   Conférences par professeurs étrangers   10 175,00   Conférences par pr	3. — Trésorerie.  En caisse au 1° novembre 1946	68 766,00 128 490,00 36 707,00 394 378,00 68 766,00 463 144,00 320 513,00 129 420,00 5 036,00 8 175,00

#### 4. - Situation.

ACTIF.	
Au Fonds de réserve :	
799 Obligations diverses (prix d'achat)	19 600,00
	748 949,75
Ces 9090 frs Rentes 3 % 1945 proviennent de la conversion :	
de 9100 frs       Rentes 4 % 1917 (prix d'achat)	
En dehors du Fonds de réserve :	
1° 17 Bons du Pas-de-Calais 5 % 1929 (prix d'achat)	16 224,95 47 748,00 63 972,95
2º Obligations achetées en remploi de valeurs du fonds de réserve remboursables mais non encore remboursées au 31 octobre ;	
4 Obligations Midi 3 % anc	1 593,00 833,00 1 587,00 673,00 3 311,00
TQTAL	7 997,00
Ce chiffre a été indiqué plus haut.	
En caisse au 1er novembre 1947	463 144,00
L'Açtif immédiatement réalisable est ainsi : 63 972 + 7997 + 463 144 =	535 113,95
3º 432 Actions du Journal de Physique:	mémoire
Orangaga on dinat abor Carthian Villar	

#### Ouvrages en dépôt chez Gauthier-Villars.

Mémoires sur	la Physique.	Dnfet : Données numériques.
T. I	153 180 322 332 1399	T. I 556)

Livre du Cinquantenaire : 386 exemplaires.

Soit: 3725 Ouvrages	mémoire
Cotisations à recouvrer	mémoire

PASSIF

. FASSIF.	
	fr fr
Dépôt du Comité français de Physique	110 831,00
Depot du Connte français de Friysique	110 031,00
Journal de Physique (numéros à paraître : mai à	
bournat de 1 ligitque (liameros a paratero : mar a	
t - b / - \ .	mámaina

#### Situation du fond de réserve.

Le Fonds de réserve doit comprendre (Art. XIV des Statuts):

1º Les sommes versées pour le rachat des cotisations:

781 Membres à vie ont versé à la date du 1er novembre 1947	350 586,00
revenu aurait été destiné par les donataires aux dépens de la Société.	
Le total des Legs et Dons est actuellement	.339 741,00
3° Le Boni du remboursement d'obligations du Fonds de réserve sorties à différents tirages :	
Boni antérieur	64 394,00
Boni de l'année	1 322,00
TOTAL	756 043,00
Ce Fonds de réserve est garanti par :	
799 Obligations diverses (prix d'achat)	559 677,00
700 frs de Rentes 3,5 % 1942 (prix d'achat)	19 600,00
9090 frs Rentes 3 % 1945	169 671,00
Somme en attente pour remplacement d'Obli-	r
gations	7 095,00
TOTAL	756 043,00

#### Statistique.

Cette année encore, une statistique exacte ne peut être établie.

Au 1° novembre 1946, le nombre des Sociétaires inscrits était de 1144.

L'Annuaire qui est en préparation sera plutôt une liste des Sociétaires dont les adresses sont certaines.

En cours d'année, une circulaire a été envoyée à tous ceux de nos membres inscrits à l'Annuaire 1939 avec lesquels toute correspondance avait été interrompue pendant la guerre. Un certain nombre de ces circulaires nous ont été retournées avec la mention « Inconnu », « Parti sans adresse », « Décédé ». D'autres sont demeurées sans réponse. N'ont été maintenus à l'Annuaire que ceux de nos anciens Sociétaires dont nous avons eu une réponse. On tiendra compte, dans une Édition suivante, des renseignements que nous pourrions obtenir.

Au cours de l'exercice 1946-1947, le nombre des Sociétaires admis a été de 46, savoir :

	Paris, Seine, Seine-et-Oise.	Départements.	Étranger.
Sociétaires	. 29.	II '	. 2
Collectivités	. ` 2	0	2
Sociétaires dé Membre hono Membres à vi Démissions	raire décédé. le décédés	10	27

Le nombre des Sociétaires inscrits au 1er novembre 1947 était donc :

$$1144 + 46 - 27 = 1163$$
.

Sur ce nombre, 126 seront suspendus à l'Annuaire et 56 Membres à vie n'y figureront pas, au moins provisoirement. Il reste donc inscrits:

Membres hone	raires en	1947	 	 4
	en 1946.			
» »	admis er	n 1947.,	 	 5
» »	décédés		 	 .10

Au 1er novembre 1947, le nombre des Membres à vie est de

$$356 + 5 - 10 = 351$$
.

y compris 56 Membres indiqués ci-dessus.

### LISTE DES OUVRAGES

Publiés par la Société française de Physique;

1º Bulletin des Séances de la Société française de Physique. — Chaque année séparément	40 fr.
2º Journal de Physique. — Chaque année de 1896 à 1910	100 »
— Le numéro de 1911 à 1919 (2)	IO »
3º Table du Journal de Physique (1872-1901)	30 »
4º Procès-verbaux et Résumés des Communications — Chaque année	30 »
5º Collections de Mémoires relatifs à la Physique.	
Tome I. — Mémoires de Coulomb (publiés par les soins de M. Potier). Grand in-8, avec	
figures et planches; 1884	30 >
TOME II. — Mémoires sur l'Électrodynamique (publiés par les soins de M. Joubert). Ce volume contient des Mémoires d'Œrsted, Ampère, Arago, Davy, Biot et Savart, Fresnel,	
G. et A. de La Rive, Faraday, Savary. Grand in-8, avec figures et planches; 1885	30 »
Tome III. — Mémoires sur l'Électrodynamique (publiés par les soins de M. Joubert). Ce	
volume contient des Mémoires d'Ampère et Weber. Grand in-8, avec figures; 1887	30 »
Tome IV. — Mémoires sur le Pendule, précédés d'une Bibliographie (publiés par les soins	
de M. Wolf). Ce volume contient des Mémoires de La Condamine, Borda, de Prony,	
Kater, Bessel. Grand in-8, avec figures et 7 planches; 1889	30 »
Tome V. — Mémoires sur le Pendule (publiés par les soins de M. Wolf). Ce volume contient	
des Mémoires de Bessel, Sabine, Bailly, Stockes. Grand in-8, avec figures et planches; 1891.	30 >
6º Recueil de données numériques. — Optique, par H. Dufet.	
TOME I. — Longueurs d'onde, Indice des gaz et des liquides, in-8	40 »
Tome II. — Propriétés optiques des solides, in-8	40 »
Tome III. — Pouvoirs rotatoires, Couleurs d'interférence (supplément), in-8	40 x
7º Rapports du Congrès international de Physique (1900).	
Tomes I, II et III (chaque volume)	50 »
Tome IV	20 »
Les quatre volumes ensemble	160 »
8º Conférences faites en 1912. — Idées modernes sur la constitution de la matière	30 »
9º Etat actuel des Industries électriques (1906)	30 »
100 Conférences faites en 1913-1914. — Idées modernes sur la constitution de la matière	30 »
11º Livre du Cinquantenaire de la Société française de Physique	br. 15 »
12º Centenaire de Fresnel.	IO »
(¹) S'adresser directement à M. Hulot, 8, rue Daguerre, Paris (14°). (²) Sauf les années 1915 et 1918 qui n'ont pas paru, ainsi que les numéros août 1919 à décembre 1919.	

Frais d'envoi et d'emballage en sus.

PRIX

Pour les membres le la Société (1)

# SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Reconnue comme Etablissement d'utilité publique par décret du 15 janvier 1881

# PROCÈS-VERBAUX

ET

# RÉSUMÉS DES COMMUNICATIONS

FAITES PENDANT L'ANNÉE 1947

Siège social : 44, rue de Rennes, PARIS (VIº)

**PARIS** 

SOCIETE JOURNAL DE PHYSIQUE, ÉDITEUR 12, Place de Laborde

1947



# TABLE DES MATIÈRES

SEANCE DU 17 JANVIER 1947.	
Allocution de M. Joliot, Président sortant	1 S. 1 S. 3 S.
SÉANCE DU 21 FÉVRIER 1947.	
JJ. Trillat et J. Barraud. — Mesure des hautes tensions de crête par diffraction d'électrons	4 S.
trostatique	4 S.
SÉANCE DU 21 MARS 1947.	
M. Leprince-Ringuet. — Exposé général des récents progrès expérimentaux dans la connaissance du méson	5 S.
F. Ehrenhaft. — Le mouvement général de la matière qui a 6 degrés de liberté dans un champ se produit en hélice	5 S.
SÉANCE DU 14 AVRIL 1947.	
C. J. Gorter. — Les températures inférieures à 1º absolu	17 S.
SÉANCE DU 18 AVRIL 1947.	
<ul> <li>H. Muraour, J. Romand et B. Vodar. — Spectres des décharges électriques très condensées dans l'ultraviolet moyen</li> <li>S. Rosenblum. — Progrès récents dans la spectroscopie des rayons α</li> </ul>	17 S. 18 S.
. SÉANCE DU 16 MAI 1947.	
P. Billard et G. Boutry. — L'Optique et le fonctionnement du microscope photographique; l'objectif polychromat	19 S.
M. Duchesne. — Étude de l'Optique électronique du télescope électronique électrostatique	19 S.

### SÉANCE DU 24 MAI 1947. SÉANCE DU 26 MAI 1947. C. Sadron. — Le physique des chaînes moléculaires..... 20 S. SÉANCE DU 20 JUIN 1947. J. VILLEY. — La naissance de la section sonique dans la tuyère de Laval..... 20 S. P. M. DUFFIEUX. — L'intégrale de Fourier et ses applications à l'Optique..... 20 S. M. Tournier. — L'application du calcul tensoriel et du calcul matriciel à l'étude des substances piézoélectriques..... 21 S. SÉANCE DU 21 NOVEMBRE 1947. J. Thirion. — La mesure des moments magnétiques nucléaires...... 33 S. M. Musson-Genon. — Sur la résolution à la cuve électrolytique de certaines égnations aux dérivées partielles du second ordre..... 34 S. INFORMATION. P. Fleury. — L'Uuion internationale de Physique pure et appliquée...... 36 S. SEANCE DU 19 DÉCEMBRE 1947. P. Fleury. — Coordination des unités mécaniques et électriques en un système « pratique » d'usage normal : formules classiques ou rationalisées... C. Dufour et P. Jacquinot. — Remarques sur la luminosité et la résolution des spectrographes photoélectriques..... 41 S. SECTION DU SUD-EST SÉANCE DU 13 FÉVRIER 1947. Mme R. HERMAN. — Remarques sur les bandes de Swan de la molécule de 7 S. L. HERMAN. — Émission d'un nouveau spectre continu dans un mélange de xénon et d'azote.... 8 S. J. Janin et A. Crozet. — Étude comparée du spectre de la molécule d'azote excitée dans l'azote pur et dans le gaz ammoniac..... 8 S.

### SECTION MÉDITERRANÉE.

### SÉANCE DU 14 DÉCEMBRE 1946.

F. Bon. — Étude à l'oscillographe cathodique de diverses causes de déformation de la courbe d'établissement du courant à travers l'électrode à gouttes de mercure	9 S.
J. L. Eck. — Mesure de mobilités des ions dans un semi-conducteur liquide	9 S.
SÉANCE DU 1er FÉVRIER 1947.	
R. Mérigoux. — Sur les ensembles de particules pénétrables	9 S.
M <sup>11</sup> e D. Vieuchange et C. Jausseran. — Sur la notion d'égalité de contraste photométrique	10 S.
P. Cotton. — Extension des huiles à la surface de lames minces	11 S.
SÉANCE DU 14 MARS 1947.	
G. Reboul. — La relation de probabilité et les principes de la Mécanique	12 S.
R. LAFONT. — Étude par l'effet Raman d'un monocristal de sulfate de magné-	
sium heptahydraté (epsomite)	12 S.
SÉANCE DU 26 AVRIL 1947.	
A. Moles. — Remarques sur les méthodes d'étude des salles réverbérantes	21 S.
J. VALENSI. — Sur le mouvement oscillatoire d'un liquide pesant et visqueux	
dans un tube en U	22 S.
SÉANCE DU 10 MAI 1947.	
M. Dratz. — Contribution à l'étude de la vision nocturne	23 S.
G. Blet. — Éclairement d'une surface plane rectangulaire par une autre identique de brillance uniforme déduite de la première par translation	
normale	24 S.
P. Cotton. — Présentation d'appareils	24 S.
SÉANCE DU 14 JUIN 1947.	
J. Granier. — Les propriétés électriques des polymères élevés	25 S.
F. Perrier. — Remarques sur les lois de Kirchhoff relatives aux réseaux	
électriques	25 S.

### SÉANCE DU 28 JUIN 1947.

P. Barret. — La mesure des températures de flamme de moteur à explosions E. Calvet. — Calcul du « coefficient de diffusion vrai » à partir de la surface	26	S.
expérimentale $f(c, x, t) = 0$ en courbes de niveau $c = \text{const.}$	26	
E. CALVET. — Présentation d'un modèle de banc d'optique de précision	26	
G. Blet. — Oscillateur monolampe à résistance-capacité	26 27	
M. DRATZ. — Conditions de Visibilité des étolles le jour. 1. Et de théorique	21	٥.
SECTION SUD-OUEST.	1	
(Bordeaux.)		
SÉANCE DU 6 FÉVRIER 1947.		
R. Servant. — A propos de la comparaison des fréquences caractéristiques		
de réfractivité, de dichroïsme circulaire et d'absorption	13	S.
SÉANCE DU 20 FÉVRIER 1947.		
J. CAYREL. — Sur le fonctionnement du fluxmètre à pivots	13	S.
SÉANCE DU 20 MARS 1947.		
		2
J. Rösch. — Théorie de l'ondulation des images télescopiques	14	5.
à partir du sol. Applications météorologiques	14	S.
SÉANCE DU 24 AVRIL 1947.		
A. Rousset et Le Van Thoï. — Sur l'effet Raman du tétra- et du trinitro-		
méthane	28	S.
à partir du sol	29	S.
G. Bruch et J. Clastre. — Photomètre à plages quasi ponctuelles. Appli-		
cation à la mesure photométrique des plages planétaires	30	S.
SÉANCE DU 31 MAI 1947.		
F. VALENTIN. — Théorie thermodynamique de la diffusion de la lumière et		
structure de la raie Rayleigh	31	S.
SÉANCE DU 21 JUIN 1947.		
R. GUIZONNIER. — Caractéristiques de plaque d'une lampe à trois électrodes,		
par radioélectrostatique : application à l'utilisation de la lampe comme		
électrode	42	S.

### SÉANCE DU 20 NOVEMBRE 1947.

R. Servant. — Utilisation des courants continus très intenses dans les laboratoires de Physique. Présentation d'un appareil destiné à leur mesure	43	S.
SECTION D'ALGER.		
SÉANCE DU 14 JANVIER 1947.		
L. ROYER. — Sur un cas de précipitation naturelle de carbonate de calcium. M. Pesteil. — Viscosité de l'eau au voisinage de 40° C		
SEANCE DU 28 JANVIER 1947.		
M. Guillemonat. — La chimie du liège et ses récentes applications	15	S.
SÉANCE DU 11 FÉVRIER 1947.		
M. Wolfers. — Réflexions. Effets Compton et Doppler et structure des surfaces.  G. Coucher. — Sur la nature des particules de pulvérisation cathodique	15 15	
SÉANCES DES 4 ET 11 MARS 1947.		
M. Frixon. — L'état actuel de la turbine à gaz	16	S.
SECTION STRASBOURG.		
SÉANCE DU 31 MAI 1947.		
G. Ribaud. — Le chauffage par induction des substances ferromagnétiques  E. N. da C. Andrade. — L'écoulement des métaux solides  C. Guillaud. — Le mécanisme de la rotation dans les phénomènes magné-	34 34	
tiques	34	
C. Sadron. — Le centre d'études de physique macromoléculaire	35 36	
G. Foex. — Quelques problèmes de magnétisme	36	
Physique nucléaire de l'Institut de Physique de l'Université de Strasbourg.	36	S.
R. Forrer. — Projets d'étude du ferromagnétisme et du corps solide	36	S.

